

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-228376**

(43)Date of publication of application : **11.09.1990**

(51)Int.CI.

**C09D 5/44
C09D163/00
C25D 13/00**

(21)Application number : **01-050589**

(22)Date of filing : **02.03.1989**

(71)Applicant : **KANSAI PAINT CO LTD**

(72)Inventor : **NAKATANI EISAKU
TABUCHI ICHIRO
ISOZAKI OSAMU
NAKAI NOBORU
MATOBA TAKAO**

(54) METHOD FOR FORMING COATING FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the appearance of a finished coating film without applying an intercoating by applying a cationic electrodeposition coating having a specific compsn. with a good weathering resistance and then applying an epoxy-silicone topcoating having a specific compsn.

CONSTITUTION: A cationic electrodepositing epoxy resin component (A) (having a surface tension of 40-60 dyne/cm, pref. 45-55 dyne/cm, and capable of forming, when neutralized with an acid, an aq. bath wherein electrodeposition onto the cathode is possible) and a nonionic, film-forming resin component (B) (having a surface tension of 25-45 dyne/cm, pref. 28-40 dyne/cm; e.g. an acrylic resin, a polyester resin) are used in combination in a ratio of A to B of (60:40)-(98:2), pref. (70:30)-(95:5) in such a way that the difference in the surface tension between A and B is at least 5 dyne/cm, pref. 10-20 dyne/cm, to give an electrodeposition coating. The electrodeposition coating is applied and thermally cured to form a cured coating film of 30-100 μ m thick, which is then coated with an epoxy-silicone topcoating having hydroxyl and hydrolyzable groups directly attached to Si and epoxy groups, thus finishing the coating film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-228376

⑬ Int. Cl. 5

C 09 D 5/44
163/00
C 25 D 13/00

識別記号

P R J
P K C
3 0 8 C

庁内整理番号

7107-4J
8416-4J
7179-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)9月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全47頁)

⑮ 発明の名称 塗膜形成方法

⑯ 特 願 平1-50589

⑰ 出 願 平1(1989)3月2日

⑱ 発明者 中谷 栄作 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑲ 発明者 田渕 一郎 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑳ 発明者 磯崎 理 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

㉑ 発明者 中井 昇 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

㉒ 出願人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

㉓ 代理人 弁理士 三枝 英二 外2名

最終頁に続く

明細書の争奪(内容に変更なし)

明細書

発明の名称 塗膜形成方法

特許請求の範囲

① (A) 表面張力が 40 ~ 60 dyne/cm であり且つ酸で中和することによって陰極に電着可能な水性浴を形成しうるエポキシ系カチオン電着性樹脂、及び

(B) 表面張力が 25 ~ 45 dyne/cm である非イオニ系被膜形成性樹脂を、

樹脂 (A 成分) : 樹脂 (B 成分) = 60 : 40 ~ 98 : 2 の範囲内の重量比で含有し、且つ樹脂 (A 成分) の表面張力が樹脂 (B 成分) の表面張力より大きい複層膜形成用カチオン電着塗料を塗装し、加熱硬化して塗膜厚が 35 ~ 100 μm の硬化塗膜を形成し、次いで該塗面に上塗塗料として着色塗料又はメタリック塗料を塗装し、更に必要に応じてクリヤー塗料を塗装して多層塗膜を形成する方法であって、該着

色塗料、メタリック塗料及びクリヤー塗料の少なくとも1種が、珪素原子に直接結合した水酸基及び/又は加水分解性基とエポキシ基とを同一樹脂中に有する樹脂、又は珪素原子に直接結合した水酸基及び/又は加水分解性基を有する樹脂とエポキシ基を有する樹脂とを混合して成る樹脂を必須成分として含んでいる塗料であることを特徴とする塗膜形成方法。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、塗装工程が簡略化され、しかも仕上がり外観が極めて優れた塗膜を形成する方法に関する。

従来の技術とその課題

従来、美粧的外観が重要視される自動車、2輪車、電気製品などの外板は、平滑性、鮮映性、耐候性などに優れた塗膜を形成する有機溶剤希釈型熱硬化性上塗塗料で仕上げ塗装されている。その

塗装工程は、通常、防食性付与のためのカチオン電着塗料を塗装した後、耐候性を確保するための中塗り塗料を塗装し、これらの両塗膜をそれぞれ加熱硬化した後、更に、上塗塗料として、着色顔料及び／又はメタリック顔料を配合した有機溶剤型熱硬化性エナメル塗料（以下「ベースコート」という）を塗装し、風乾後、有機溶剤型熱硬化性透明クリヤー塗料を塗り重ねてから、該両塗膜を同時に加熱硬化させるいわゆる2コート1ペイク方式からなっていることが多い。

ところが近年に至って、塗装仕上がりの外観、例えば、平滑性、鮮映性などの向上の要求が更に強くなり、しかも塗装コストを低くすることも望まれている。

このうち、仕上がり外観の向上については、主として上塗塗膜の平滑化を目的に各種レオロジーコントロール剤の添加や、中塗り塗膜の研磨などにより対処されている。しかしながら、前記し

た方法に於ては、レオロジーコントロール剤を添加しても塗面の平滑性や鮮映性の向上に限度があり、抜本的な解決策でない。一方、中塗塗膜の研磨は、工数増と充分な外観向上が得られないという問題がある。また、カチオン電着塗装後、中塗り塗装、メタリックベース塗装及びクリヤー塗装からなる塗装工程は、省工程の観点から見ても、トータルコストが高くつくという欠点があった。

更に、上塗り塗料としては、通常、ポリエスチル樹脂やアクリル樹脂等の基体樹脂とアルキルエーテル化メラミン樹脂等の架橋剤とを主成分とする熱硬化性塗料が多く用いられているが、これらの問題として、塗膜の加熱硬化過程で塗膜が収縮し易く、平滑性や鮮映性を高度にすることは困難であると共に、メラミン樹脂を用いた系では耐酸性、耐薬品性、耐汚染性、耐候性及び光沢保持率が不十分であり、しかも、ピンホールが発生しやすく、厚膜化（80μ以上）が困難、低温硬化性

が不十分（120℃以下）であるなどの欠陥を有している。

課題を解決するための手段

本発明者は、上記従来技術の課題を解決し、塗装工程が簡略化され、しかも塗膜の仕上がり外観が顕著に向上的する塗膜形成方法の開発を目的に鋭意研究を行なった。

その結果、耐候性良好な特定組成のカチオン性電着塗装および特定の組成を有する上塗塗料を用いることによって、中塗り塗料を使用することなく上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、

(A) 表面張力が40～60dyne/cmであり且つ酸で中和することによって陰極に電着可能な水性浴を形成しうるエポキシ系カチオン電着性樹脂、及び

(B) 表面張力が25～45dyne/cmである非イ

オン系被覆形成性樹脂を、

樹脂（A成分）：樹脂（B成分）=60:40～98:2の範囲内の重量比で含有し、且つ樹脂（A成分）の表面張力が樹脂（B成分）の表面張力より大きい複層膜形成用カチオン電着塗料を塗装し、加熱硬化して塗膜厚が35～100μmの硬化塗膜を形成し、次いで該塗面に上塗塗料として着色塗料又はメタリック塗料を塗装し、更に必要に応じてクリヤー塗料を塗装して多層塗膜を形成する方法であって、該着色塗料、メタリック塗料及びクリヤー塗料の少なくとも1種が、珪素原子に直接結合した水酸基及び／又は加水分解性基とエポキシ基とを同一樹脂中に有する樹脂、又は珪素原子に直接結合した水酸基及び／又は加水分解性基を有する樹脂とエポキシ基を有する樹脂とを混合して成る樹脂を必須成分として含んでいる塗料であることを特徴とする塗膜形成方法に係る。

本発明においては、従来一般の中塗り塗料を塗

装することなく、上記特定のカチオン電着塗料および上塗塗料を用いることを必須とする。

すなわち、本発明で用いる上記カチオン電着塗料は、一回の電着塗装により、下層部（金属基体表面側。以下同じ）に主として防食性樹脂が分布し且つ上層部に主として耐候性樹脂が分布するような濃度勾配を有する複層膜を形成することができる。更に具体的には、該カチオン電着塗料は、エポキシ樹脂系カチオン電着性樹脂中に耐候性に優れたアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等の非イオン系被膜形成性樹脂を分散させたものを結合剤成分とするカチオン電着塗料であって、該非イオン系被膜形成性樹脂粒子がエポキシ樹脂によって極めて安定に分散され、貯蔵安定性に優れ、また、前記エポキシ系カチオン電着性樹脂と非イオン系被膜形成樹脂を特定割合で配合し且つこれらの樹脂成分の表面張力を特定範囲に限定し、しかも前者の表面張力を後者のそれより大きくして

程が簡略化され、塗装コストが低くできるという利点がある。

本発明で用いる成分のカチオン電着塗料塗膜は耐候性が優れており、具体的には、該塗料の硬化塗膜単独に、 $1100 \text{ K.Joule/cm}^2 \cdot \text{hr}$ の光線を 40 時間照射した後の 60 度鏡面反射率の保持率が通常、50% 以上であり、好ましくは 60% 以上であります。

更に、本発明で用いる上記特定組成の上塗り塗料（着色塗料、メタリック塗料及びクリヤー塗料を指す）は、平滑性や鮮映性などの優れた塗面に仕上げることが可能であり、しかも、耐酸性、耐薬品性、耐汚染性、耐候性及び光沢保持性なども良好で、更に上塗り塗膜を肉厚に形成することができ、かつ低温で塗膜を硬化せしめることが可能であるという種々の技術的効果を有している。

次に、本発明について、更に具体的に説明する。

複層膜形成用チオニ電着塗料：(A) 表面張

あるため、それから形成されるカチオン電着浴を用いて電着塗装した塗膜は、焼付乾燥すると表面張力の差によって非イオン系被膜形成性樹脂が上層部に浮上し、他方、エポキシ樹脂は金属基体表面側、すなわち下層部に移行し、その結果上層部を主として非イオン系被膜形成性樹脂が占め、下層部を主としてエポキシ樹脂が占めるような濃度勾配を有する複層膜を形成する。その結果、一回の電着塗装および焼付けにより、防食性および耐候性に優れた複層塗膜を形成できる。

そのため本発明方法では、該カチオン電着塗料の焼付け硬化塗膜面に、中塗り塗装工程を省略し、上記上塗塗膜を直接施しても、耐候性ハガレ（上塗を透過した光により、プライマーが光劣化を起こし、屋外暴露中に、プライマーとして上塗の層間でハクリがおこる現象）が発生することは皆無となることが判明した。しかも、本発明の方法によれば、中塗り塗装工程が省略されるので塗装工

力が $40 \sim 60 \text{ dyne/cm}$ であり、且つ酸で中和することによって陰極に電着可能な水性浴を形成しうるエポキシ系カチオン電着性樹脂、及び

(B) 表面張力が $25 \sim 45 \text{ dyne/cm}$ である非イオン系被膜形成性樹脂を、

樹脂 (A 成分) : 樹脂 (B 成分) = 60 : 40 ~ 98 : 2 の範囲内の重量比で含有し且つ樹脂 (A 成分) の表面張力が樹脂 (B 成分) の表面張力より大きい複層膜形成用カチオニ電着塗料。

エポキシ系カチオニ電着性樹脂 (A 成分) としては、従来からカチオニ電着塗料分野において使用されているアミン付加工エポキシ樹脂のようなポリアミン樹脂、例えばポリエポキシドと第 1 級モノ及びポリアミン、第 2 級ポリアミン又は第 1 級、第 2 級混合ポリアミンとの付加物（例えば米国特許第 3,984,299 号参照）；ポリエポキシドとケチミン化された第 1 級アミノ基を有する第 2 級モノ及びポリアミンとの付加物（例えば米国

特許第4,017,438号参照) ; ポリエポキシドとケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシ化合物とのエーテル化により得られる反応物(例えば特開昭59-43013号公報参照)などが用いられる。これらのポリアミン樹脂はアルコール類でブロックしたポリイソシアネート化合物を用いて硬化させることができ電着塗膜を形成する。

また、ブロックイソシアネート化合物を使用しないで硬化させることができアミン付加工ポキシ樹脂も使用することができ、例えばポリエポキシドに β -ヒドロキシアルキルカルバメート基を導入した樹脂(例えば特開昭59-155470号公報参照) ; エステル交換反応によって硬化しうるタイプの樹脂(例えば特開昭55-80436号公報参照)などを用いることもできる。

エポキシ系カチオン電着性樹脂(A成分)は、

る。すなわち、樹脂(B成分)がイオン性であると、その表面張力が大きくなるため、本発明の目的とする理想的な濃度勾配を有する複層塗膜を得るために樹脂(B成分)の骨格部(非イオン性部)を表面張力の小さいものに設計しなければならず、その結果として形成される複層塗膜は層間付着性および耐食性に劣ったものとなりやすい。

樹脂(B成分)は、表面張力が25~45dyne/cm、好適には28~40dyne/cmの範囲内にあることが必要である。表面張力が25dyne/cmより小さく、形成される塗膜と上塗り塗膜との層間付着性が低下し、また樹脂(A成分)と樹脂(B成分)が完全に2層に分離し層間付着性も悪くなる。他方、表面張力が45dyne/cmを超えると、樹脂(A成分)との相溶性が良好になりすぎて所望の濃度勾配を有する複層膜が形成され難くなり、しかも塗膜の耐候性、防食性がともに劣る結果となる。

表面張力が40~60dyne/cm、好適には45~55dyne/cmの範囲内にあることが必要である。表面張力が40dyne/cmより低いと、非イオン系被膜形成樹脂(B成分)との相溶性が良好になりすぎて所望の濃度勾配を有する複層膜を形成させ難くなり、しかも該塗膜が耐候性、防食性とともに劣るものになりやすい。一方、60dyne/cmを越えると、電着塗料中の樹脂(A成分)と樹脂(B成分)が二層分離し、層間付着性が劣る。

カチオン電着塗料で使用される非イオン系被膜形成性樹脂(B成分)は、本発明の目的から特に耐候性の優れた樹脂であれば熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂のいずれでもよく、就中アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステル変性樹脂及びシリコン変性樹脂が好適に使用される。この樹脂(B成分)は非イオン系であること、すなわち酸中和によってカチオン性基を生じるような官能基を有さないことが重要であり且つ不可欠であ

該カチオン電着塗料において、前記した樹脂(A成分)及び樹脂(B成分)の表面張力がそれぞれ前記特定範囲にあって且つ樹脂(A成分)の表面張力が樹脂(B成分)の表面張力より大きければ、濃度勾配のある複層膜を形成することができるが、好適には樹脂(A成分)と樹脂(B成分)の表面張力の差が5dyne/cm以上、より好ましくは10~20dyne/cmの範囲内になるように両成分を選択して組合わせることが、被層膜の形成が容易で且つ迅速であり実用的である。

該電着塗料は、上記で述べた樹脂(A成分)及び樹脂(B成分)をそれ自体既知の方法で水中に分散及び/又は溶解させることにより調製することができる。例えば、①樹脂(A成分)及び樹脂(B成分)を水混和性有機溶剤中に溶解させた状態で水及び酸(例えば酢酸、ギ酸、乳酸、リン酸、硫酸などの水溶性有機酸又は無機酸)と混合し中和して水性浴を形成するか、②樹脂(A成分)を

水性媒体中に分散させ、酸で中和して水性浴を形成し、その水性浴中に樹脂（B成分）の水混和性有機溶剤溶液をホモジナイザー等を用いて強制分散せしめる等の方法で調製することができる。前記①及び②のいずれの方法によって得られる組成物においても、樹脂（B成分）の粒子は樹脂（A成分）の中和物によって水中に極めて安定に分散され、長期間にわたって優れた貯蔵安定性を示す。

該電着塗料の調整にあたって、樹脂（A成分）及び樹脂（B成分）はそれぞれ単独又は2種以上組合わせて使用することができる。樹脂（A成分）及び樹脂（B成分）の使用割合は、

（A成分）：（B成分）=60:40~98:2、好ま

しくは70:30~95:5

の範囲内にすることが必要である。

前記した範囲外の配合割合では効果的な濃度勾配を有する複層膜が得られず、耐候性又は防食性が劣る結果となる。

基体に接する部分にはエポキシ系樹脂（A成分）が、プライマー層の表面部分には被膜形成性樹脂（B成分）が優先的に分布した多層構造が形成される。これは加熱溶融状態で両樹脂が主として表面張力の差で層分離をするように作用するためと考えられる。

かくして形成される電着塗膜層が多層分布構造を有している事実は、塗膜を金属基体方向（厚さ方向）に向かって最上層、中間層及び最下層の3層に分割し、この分割層における樹脂（B成分）の分配率（含有重量%）を求ることにより確認することができる。のカチオン電着塗料から形成される電着プライマー層においては、一般に最上層では樹脂（B成分）の分配率が50%以上、好ましくは70~95%であり、最下層においては樹脂（B成分）の分配率は10%以下、好ましくは5%以下である。

本発明で用いる上記複層塗膜形成用カチオン電

カチオン電着塗料を被塗装物に電着塗装する方法及び装置としては、従来から陰極電着塗装においてそれ自体使用されている公知の方法及び装置を使用することができる。その際、被塗物をカソードとし、アノードとしてはステンレス又は炭素板を用いるのが望ましい。用いられる電着塗装条件は、特に制限されるものではないが、一般的には浴温：20~30℃、電圧：100~400V（好ましくは200~300V）、電流密度：0.01~3A/dm²、通電時間：1~5分、極面積比（A/C）：2/1~1/2、極間距離：10~100cm、攪拌状態で電着することが望ましい。

カソードの被塗物上に析出した塗膜は、硬化塗膜に基いて35~100μ、特に60~70μの膜厚が好ましく、この析出した塗膜を洗浄後、約150~約230℃で約10~30分間焼付けて硬化させることができる。この硬化処理により金

着塗料は本出願人によって既に提案されたものであり、上記以外については特開昭62-174277号公報に詳述されており、これらは全て本発明においても適用できる。

また、この電着塗膜面を研磨すると、最終工程塗膜での仕上り性が向上し、上塗り塗膜との付着性が一層向上できる。この研磨は#600~1000の研磨紙を用いて、電着塗膜の膜厚が10μ以下程度減ずるように行なうことが好ましい。

本発明の方法は、上記①加熱硬化させた電着塗膜面に、②着色塗料もしくはメタリック塗料を塗装し、次いで、③更に必要に応じて、該②の塗面にクリヤー塗料を塗装して多層構造の塗膜を形成するものであり、しかも②、③における該着色塗料、メタリック塗料及びクリヤー塗料のうち少なくとも1種が珪素原子に直接結合した水酸基及び／又は加水分解性基とエポキシ基と同一樹脂中

に有する樹脂〔樹脂(I)〕又は珪素原子に直接結合した水酸基及び/又は加水分解性基を有する樹脂〔樹脂(II)〕とエポキシ基を有する樹脂〔樹脂(III)〕とを混合してなる樹脂を必須成分とする塗料(以下、「Si-塗料」と略称することがある)であることが必要である。

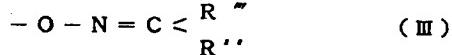
本発明における上記①~③に基づく多層塗膜形成の具体例として、

- (イ) 電着塗装-着色塗料^{(*)1} の塗装
 - (ロ) 電着塗装-メタリック塗料^{(*)1} の塗装
 - (ハ) 電着塗装-着色塗料^{(*)2} の塗装-クリヤー塗料^{(*)1} の塗装
 - (ハ) 電着塗装-メタリック塗料^{(*)2} の塗装-クリヤー塗料^{(*)1} の塗装
- 等が挙げられ、このうち、^{(*)1} 及び ^{(*)2} を付した塗料の全てが Si-塗料であることが好ましいが、^{(*)1} を付した塗料のみが Si-塗料であっても、又は ^{(*)2} を付した塗料のみが Si-塗

料であっても差し支えない。

上記②及び/又は③の工程で用いる Si-塗料は、樹脂(I)単独、又は樹脂(II)と樹脂(III)との混合物を主成分としており、これらの樹脂(I)~(III)について説明する。

本明細書において、珪素原子に直接結合した加水分解性基は水又は湿気により加水分解してシラノール基を生成する基である。該基としては、例えば下記一般式で表わされるものを挙げることができる。



式中 R' は C_{1~4} のアルキル基、R''~R''' は同一もしくは異なってもよく、C_{1~8} のアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。一般式において、C_{1~8} のアルキル基としては、例えばメチル、エチル、n-ブロピル、iso-ブロピル、n-ブチル、iso-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、iso-ペンチル、n-オクチル、iso-オクチル等を挙げることができ、アリール基としては、例えばフェニル、トルイル、キシリル等を挙げることができ、またアラルキル基としては、例えばベンジル、フェネチル等を挙げができる。

また、上記した珪素原子に結合した加水分解性基以外にも加水分解性基として Si-H 基を挙げができる。

上記樹脂(I)及び(II)において、加水分解性基としては、貯蔵安定性、硬化性等の観点から、上記一般式(I)及び(II)で表わされるシラン基が好適である。

次に、樹脂骨格中にエポキシ基及びシラン基を導入する方法としては下記の樹脂組成物を得る方法を挙げることができる。

(1) 官能基を有する樹脂(A)を、該官能基と相補的に反応する官能基とエポキシ基とを有する化合物(B)及び該樹脂(A)の官能基と相補的に反応する官能基とシラン基とを有する化合物(C)に反応させて得られる反応物(D)(以下「(1) 樹脂組成物」とする)

(2) 官能基を有する樹脂(E)を該官能基と相補的に反応する官能基及びエポキシ基を有する化合物(B)に反応させて得られる反応物(F)と、官能基を有する樹脂(G)を該官能基と相補的に反応する官能基及びシラン基を有する化合物(C)

に反応させて得られる反応物 (H) との混合物

(1) (以下「(2)樹脂組成物」とする)

(3) エポキシ基含有重合性不飽和单量体 (J)、シラン基含有重合性不飽和单量体 (K) 及び必要に応じてその他の重合性不飽和单量体 (M) を单量体成分とする共重合体 (L) (以下「(3)樹脂組成物」とする)

(4) 前記单量体 (J) の単独重合体 (N) 又は前記单量体 (J) とその他の重合性不飽和单量体 (M) との共重合体 (N) と、

前記单量体 (K) の単独重合体 (P) 又は前記单量体 (K) とその他の重合性不飽和单量体 (M) との共重合体 (P) との混合物 (以下「(4)樹脂組成物」とする)

(5) 官能基を有する重合性不飽和单量体 (Q) 及び前記エポキシ基含有重合性不飽和单量体 (J) を必須成分とする共重合体 (R) と、单量体 (Q) に起因する官能基と相補的に反応する官能基及び

シラン基を有する化合物 (S) との反応物 (T) (以下「(5)樹脂組成物」とする)

(6) 官能基を有する重合性不飽和单量体 (U) 及び前記シラン基含有重合性不飽和单量体 (K) を必須成分とする共重合体 (V) と、該单量体 (U) に起因する官能基と相補的に反応する官能基及びエポキシ基を有する化合物 (W) との反応物 (X) (以下「(6)樹脂組成物」とする)

(7) 前記単独重合体 (N) 又は共重合体 (N) と前記反応物 (H) との混合物 (Y) (以下「(7)樹脂組成物」とする) 及び

(8) 前記単独重合体 (P) 又は共重合体 (P) と前記反応物 (F) との混合物 (Z)

前記 (1) ~ (8) の樹脂組成物において、(1)、(3)、(5) 及び (6) は樹脂 (I) に相当し、(2)、(4)、(7) 及び (8) は樹脂 (II) と樹脂 (III) との混合物に相当する。

前記 (1) ~ (8) の樹脂組成物において、相

補的に反応する基とは互いに反応することができ
る基であって、例えば、下記の表から適宜選択で
きる。

第 1 表

樹脂及び单量体		化 合 物	
種 類	官 能 基	種 類	官 能 基
樹脂 (A)	水酸基 (1)	化合物 (B)	水酸基 (1)
	カルボキシル基 (2)		シラン基 (3)
	シラン基 (3)		エポキシ基 (4)
	イソシアネート基 (5)		イソシアネート基 (5)
	水酸基 (1)	化合物 (C)	水酸基 (1)
	カルボキシル基 (2)		カルボキシル基 (2)
	シラン基 (3)		シラン基 (3)
	エポキシ基 (4)		エポキシ基 (4)
	イソシアネート基 (5)		イソシアネート基 (5)
	メルカブト基 (6)		メルカブト基 (6)
	アミノ基 (NH, NH ₂) (7)		アミノ基 (NH, NH ₂) (7)
			不饱和基 (8)

第 1 表(つづき)

樹脂及び单量体		化 合 物	
種類	官能基	種類	官能基
樹脂(E)	樹脂(A)と同じ基	化合物(B)	前記と同じ基
樹脂(G)	樹脂(A)と同じ基	化合物(C)	前記と同じ基
单量体(Q)	水酸基(1) エポキシ基(4) イソシアネート基(5)	化合物(S)	水酸基(1) カルボキシル基(2) シラン基(3) イソシアネート基(5) メルカプト基(6) アミノ基(NH, NH ₂)(7)
单量体(W)	水酸基(1) カルボキシル基(2) シラン基(3) イソシアネート基(5) アミノ基(NH, NH ₂)(7)	化合物(W)	水酸基(1) シラン基(3) エポキシ基(4) イソシアネート基(5) 不饱和基(8)

相補的に反応する基は、前記表から適宜選択して組合わせることができるが、好適には次の組合わせを挙げることができる。

樹脂(A)／化合物(B)【又は樹脂(E)／化合物(B)】の官能基の組合わせ：

(1)／(5), (2)／(4), (3)／(3), (5)／(1)等、

樹脂(A)／化合物(C)【又は樹脂(G)／化合物(C)】の官能基の組合わせ：

(1)／(5), (2)／(3), (2)／(4), (2)／(5), (3)／(3), (4)／(2), (4)／(6), (4)／(7), (5)／(1), (5)／(2), (5)／(6), (5)／(7), (6)／(5), (6)／(4), (6)／(8), (7)／(4), (7)／(8), (7)／(5)等

单量体(Q)／化合物(S)の官能基の組合わせ：

(1)／(5), (4)／(2), (4)／(6), (4)／(7), (5)／(1), (5)／(2), (5)／(3), (5)／(6), (5)／(7)等

单量体(U)／化合物(W)の官能基の組合わせ：

(1)／(5), (2)／(4), (2)／(5), (3)／(1), (5)／(1), (6)／(4), (6)／(5), (6)／(8), (7)／(4), (7)／(8), (7)／(5)等

(1) 樹脂組成物

樹脂(A)は前記官能基を有するものであれば特に制限なしに従来のものから適宜選択して使用できる。具体的には、例えばビニル樹脂、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂等の樹脂を挙げることができる。

樹脂(A)は、1分子中に、化合物(B)及び化合物(C)の官能基と反応する官能基を、平均2個以上有するものであるが、樹脂中の官能基は同一であっても、またお互に異なっていてもかまわない。

樹脂(A)中の官能基が同一の場合には、例えば平均2個以上の水酸基を有する樹脂(A)を、イソシアネート基(5)を有する化合物(B)及びイソシアネート基(5)を有する化合物(C)と反応させるか、もしくは、平均2個以上のイソシアネート基(5)を有する樹脂(A)を、水酸基(1)を有する化合物(B)及びイソシアネート(5)を有する化合物(C)と反応させることができる。

また、樹脂(A)中の官能基が異なる場合には、例えばそれぞれ平均1個以上の水酸基(1)とカルボキシル基(2)を有する樹脂(A)を、イソシアネート基(5)を有する化合物(C)及びエ

ポキシ(4)を有する化合物(B)と反応させることができる。

樹脂(A)中の官能基と反応する化合物(B)中の反応器が化合物(B)の有するエポキシ基と同一であってもさしつかえない。また、同様に樹脂(A)中の官能基と反応する化合物(C)中の官能基が化合物(C)の有するシラン基と同一であってもさしつかえない。

樹脂(A)として、例えば水酸基、カルボキシリ基、イソシアネート基、シラン基、エポキシ基等の官能基を有するものについて説明する。

[水酸基含有樹脂]

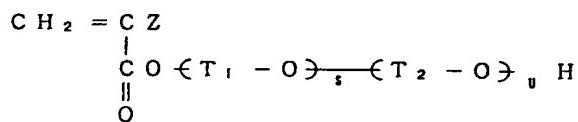
以下①～⑥のものを挙げることができる。

①水酸基含有ビニル系樹脂

下記水酸基含有重合性不飽和単量体(a)及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体(b)を単量体成分とする重合体。

水酸基含有重合性不飽和単量体(a)

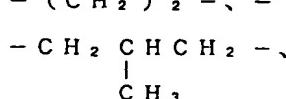
一般式(4)



式中、Zは前記と同じ、T₁及びT₂は同一又は相異なって、炭素数4～20の二価の炭化水素基を示し、s及びuはそれぞれ0～10の整数を示す。但し、sとuの和は1～10である。

一般式(1)及び(2)における「ヒドロキシリアル基」は炭素数1～6であり、具体的には、-C₂H₄OH、-C₃H₆OH、-C₄H₈OH等を挙げることができる。

一般式(4)における炭素数1～20の2価炭化水素基としては、例えば-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、



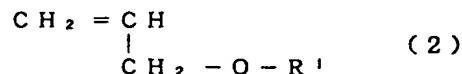
下記一般式(1)～(4)で表われさる化合物を挙げることができる。

一般式(1)



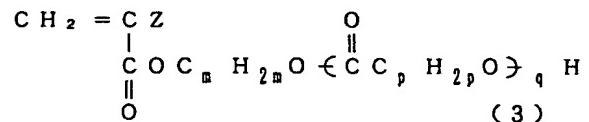
式中、R'は水素原子又はヒドロキシリアル基を示す。

一般式(2)

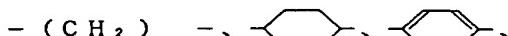
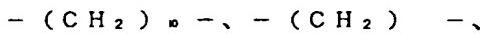
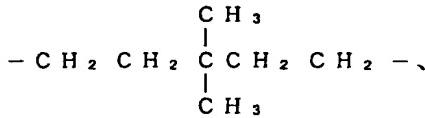
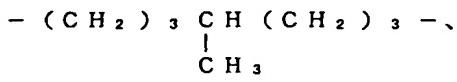


式中、R'は前記と同じ意味を有する。

一般式(3)

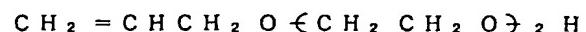
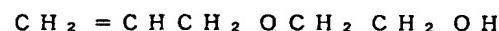


式中、Zは水素原子又はメチル基を示し、mは2～8の整数、pは2～18の整数、qは0～7の整数を示す。



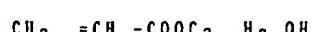
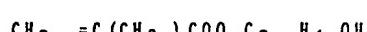
-C₂H₄-CH₂-等を挙げることができる。

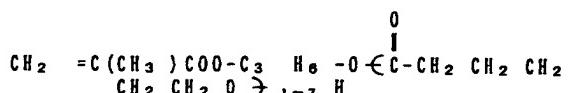
一般式(2)の単量体成分としては、例えば



等を挙げることができる。

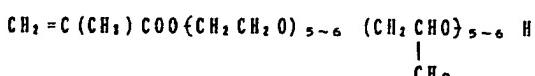
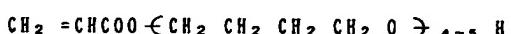
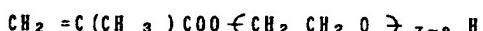
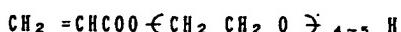
一般式(3)の単量体成分としては、例えば





等を挙げることができる。

一般式(4)の单量体成分としては、例えば、



等を挙げることができる。

更に、上記以外にも前記一般式(1)～(4)で表わされる水酸基含有不飽和单量体とεカプロラクトン、γ-バレロラクトン等のラクトン類との付加物等が使用できる。

その他の重合性不飽和单量体 (b)

下記(b-1)～(b-6)のものを挙げることができる。

テル：例えば酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、イソカプロン酸ビニル、ピバリック酸ビニル、カプリン酸ビニル等のビニルエステル及び酢酸イソプロペニルプロピオン酸イソプロペニル等のプロペニルエステル等。

(b-4) アクリル酸又はメタクリル酸のエステル：例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1～18のアルキルエステル：アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエ

(b-1) オレフィン系化合物：例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン、クロロブレン等。

(b-2) ビニルエーテル及びアリルエーテル：例えばエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、ベンチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、イソヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、4-メチル-1-ベンチルビニルエーテル等の鎖状アルキルビニルエーテル類、シクロベンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のシクロアルキルビニルエーテル類、フェニルビニルエーテル、o-, m-, p-トリビニルエーテル等のアリールビニルエーテル類、ベンジルビニルエーテル、フェネチルビニルエーテル等のアラルキルビニルエーテル類等。

(b-3) ビニルエステル及びプロペニルエス

チル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2～18のアルコキシアルキルエステル等。

(b-5) ビニル芳香族化合物：例えば、ステレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン等。

(b-6) その他：アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

②水酸基含有フッ素樹脂

水酸基含有重合性不飽和单量体(a)、含フッ素系重合性不飽和单量体(c)及び必要に応じてその他の重合性不飽和单量体(b)を单量体成分とする重合体。

含フッ素系重合性不飽和单量体(c)

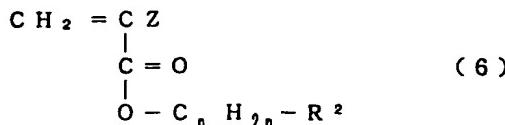
下記一般式(5)及び(6)で表わされる化合物を挙げることができる。

一般式(5)



式中、Xは同一もしくは異なってH、C₂、Br、F、アルキル基又はハロアルキル基を示す。ただし、式中に少なくとも1個のFを含有する。

一般式 (6)

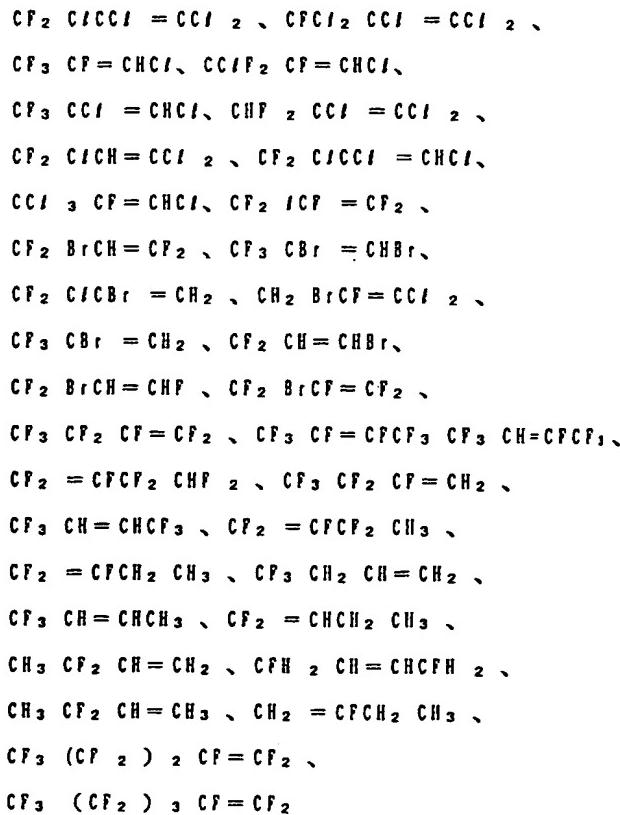
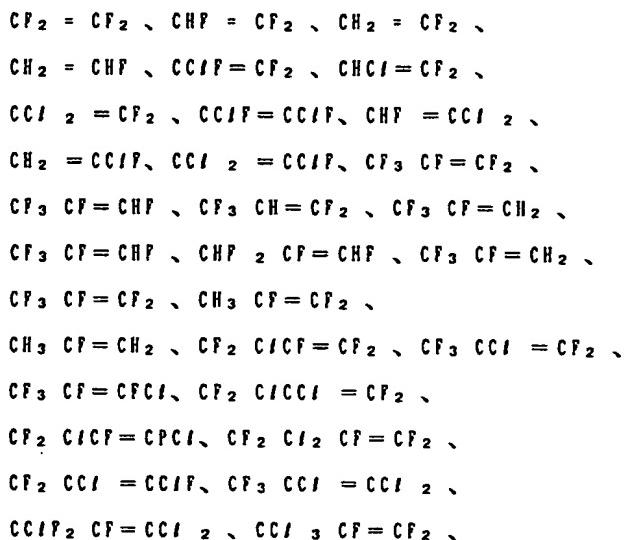


式中、Zは前記と同様の意味を有し、R²はフルオロアルキル基を示し、nは1～10の整数を示す。

一般式(5)における「アルキル基」はC₁₋₆個好ましくはC₁₋₄個のものである。具体的には例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル基等を挙げることができる。また「ハロアルキル基」はC₁₋₆個好ましくはC₁₋₄個のものである。具体的には例えばCF₃、CHF₂、CH₂F₂、Cl₂C₂、CH·C₂等。

CH₂C₂、CH₂C₂、CF₂C₂、(CF₂)₂CF₃、(CF₂)₃CF₃、CF₂CH₃、CF₂CHF₂、CF₂Br、CH₂Br等を挙げることができる。

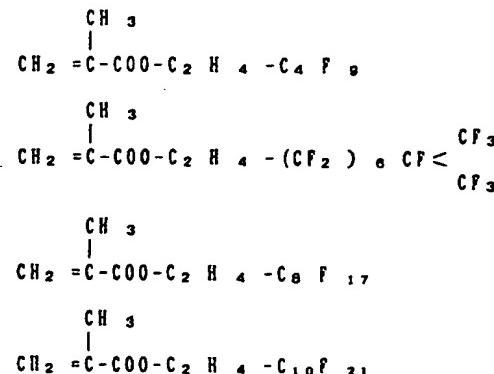
一般式(5)で表わされる単量体としては、例えれば



等を挙げることができる。

一般式(6)における「フルオロアルキル基」はC₃₋₂₁個のものである。具体的には、例えばC₄F₉、(CF₂)₈CF(CF₃)₂₀、C₈F₁₇、C₁₀F₂₁、C₈F₁₇、(CF₂)₇CF₃等を挙げることができる。

一般式(6)で表わされる単量体としては、例えれば



等を挙げることができる。

③水酸基含有ポリエステル樹脂

多塩基酸（例えば、（無水）フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、（無水）マレイン酸、（無水）ビロメリット酸、（無水）コハク酸、セバチン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル等の1分子中に2～4個のカルボキシル基又はカルボン酸メチルエステルを有する化合物）と、多価アルコール（例えば、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン、トリシクトデカンジメタノール等の1分子中に2～6個の水酸基を有するアルコール）とをエステル反応又はエステル変換反応させることにより得られる。上記以外にも一塩基酸（例えばヒマシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、トル油脂肪酸、アマニ油脂肪酸等の脂肪酸、安息香

酸等）が必要に応じて使用できる。

④水酸基含有ポリウレタン樹脂

水酸基含有ビニル系樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂等をポリイソシアネート化合物（例えば、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等）で変性させて得られるイソシアネート基を有さない樹脂。

⑤水酸基含有シリコーン樹脂

水酸基含有ビニル系樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂等をシリコーン樹脂（例えばZ-6018、Z-6188（以上ダウコーニング社製品）、SH5050、SH6018、SH6188（以上東レシリコーン社製品）で変性されて得られるアルコキシシラン基及びシラノール基を有さない樹脂。

⑥ビニルアルコール-ステレン共重合体。

[カルボキシル基含有樹脂]

以下①～③のものを挙げることができる。

①カルボキシル基含有ビニル樹脂

カルボキシル基含有重合性不飽和単量体（d）及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体（b）を単量体成分とする重合体。

カルボキシル基含有重合性不飽和単量体（d）

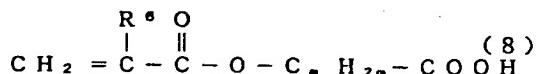
下記一般式（7）及び（8）で表わされる化合物を挙げることができる。

一般式（7）



式中、R³は水素原子又は低級アルキル基を表わし、R⁴は水素原子、低級アルキル基又はカルボキシル基を示し、R⁵は水素原子、低級アルキル基又はカルボキシ低級アルキル基を示す。

一般式（8）



式中、R⁶は水素原子又はメチル基を示し、mは前記と同様の意味を有する。

前記式（VII）において低級アルキル基としてはC₄個以下のもの、特にメチル基が好ましい。

一般式（7）の例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等を挙げることができる。

また、一般式（8）の例としては、例えば2-カルボキシエチル（メタ）アクリレート、2-カルボキシプロピル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

また、上記以外にも水酸基含有重合性不飽和単量体（a）1モルと無水ポリカルボン酸（例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水フタル酸等）化合物1モルとの付加物も使用できる。

②カルボキシル基含有フッ素樹脂

含フッ素系重合性不飽和単量体(c)、カルボキシル基含有重合性不飽和単量体(d)及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体(b)を単量体成分とする共重合体。これらの単量体成分は前記と同様のものが使用できる。

また、上記以外にも前記フッ素ポリオール樹脂と前記無水ポリカルボン酸化合物とを反応させて得られる樹脂も使用できる。

③カルボキシル基含有ポリエステル樹脂

前記多塩基酸と前記多価アルコールとを、エステル化して得られる樹脂を挙げることができる。

[イソシアネート基含有樹脂]

以下①～④のものを挙げることができる。

①イソシアネート基含有ビニル樹脂

イソシアネート基含有重合性不飽和単量体

(c) 及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体(b)を単量体成分とする重合体。

イソシアネート基含有重合性不飽和単量体

前記以外にも水酸基含有重合性不飽和単量体(b) 1モルと、ポリイソシアネート化合物1モルとの反応物を使用することができる。該ポリイソシアネート化合物としては、例えばトルエンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタリンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、ビス(4-イソシアネートフェニル)スルホン、イソプロピリデンビス(4-フェニルイソシアネート)、リジンイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びそれらの重合体及びビュレット物等を挙げることができる。

(e)

下記一般式(9)及び(10)で表わされる単量体を挙げることができる。

一般式(9)



式中、R⁶及びnは前記と同じ意味を有する。示される単量体が挙げられ、例えばイソシアネートエチル(メタ)アクリレートが含まれる。

一般式(10)



式中、R⁶及びnはそれぞれ前記意味を有し、R⁷は水素原子又はC₅以下のアルキル基である。

示される単量体が挙げられ、例えばα, α-ジメチル-m-イソプロペニルベンジルイソシアネートが含まれる。

更に、イソシアネート基含有フッ素系樹脂として、上記以外にも水酸基含有フッ素系樹脂に例えれば前記ポリイソシアネート化合物を反応させることによって得られるものも使用することができる。

②イソシアネート基含有フッ素樹脂

前記水酸基含有フッ素樹脂と前記ポリイソシアネート化合物とをイソシアネート成分が過剰になる様に調整して得られる樹脂。

③イソシアネート基含有ポリエステル樹脂

前記水酸基含有ポリエステル樹脂と前記ポリイソシアネート化合物とをイソシアネート成分が過剰になる様に調整して得られる樹脂。

④イソシアネート基含有ポリウレタン樹脂

前記水酸基含有ポリエーテル樹脂と前記ポリイソシアネート化合物とをイソシアネート成分が過剰になる様に調整して得られる樹脂。

[シラン基含有樹脂]

前記水酸基含有樹脂と後記イソシアネート基含

有シラン化合物とを反応させて得られる樹脂及び前記イソシアネート基含有樹脂と後記水酸基含有シラン化合物とを反応させて得られる樹脂、前記水酸基含有シリコーン樹脂で用いたシリコーン樹脂。

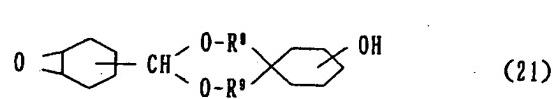
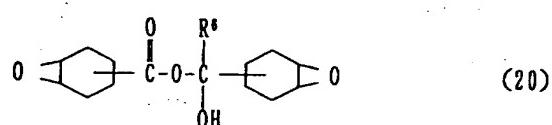
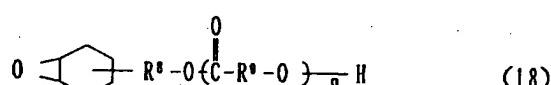
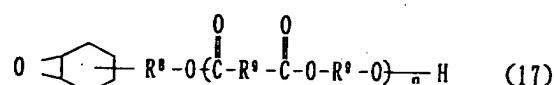
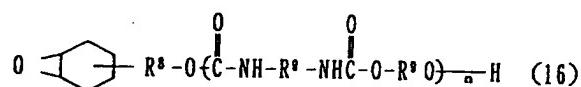
[エポキシ基含有樹脂]

前記水酸基含有樹脂と後記イソシアネート基含有エポキシ化合物とを反応させて得られる樹脂。

(1) 樹脂組成物で使用する化合物(B)は、前記樹脂(A)中の官能基と反応する官能基とエポキシ基とを1分子中に夫々1個以上有するものである。該樹脂(A)中の官能基と反応する官能基がエポキシ基と同一のものであってもさしつかえない。該官能基がエポキシ基と同一の場合には、1分子中にエポキシ基を2個以上含有する必要がある。

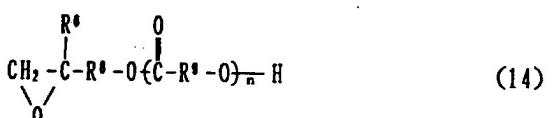
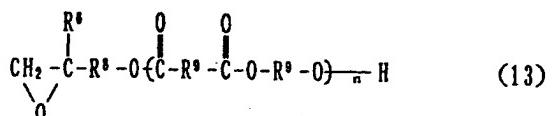
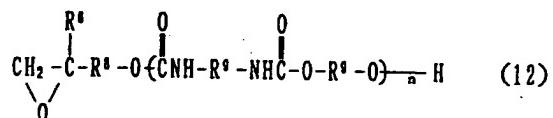
次に、代表的な化合物(B)について下記する。

[水酸基含有エポキシ化合物]



各式中、R⁸及びnは前記と同じ意味を有し、R⁸は炭素数1～8の2価の炭化水素基、R⁹は

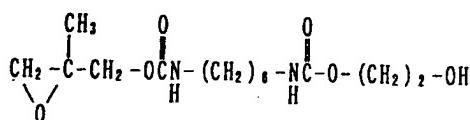
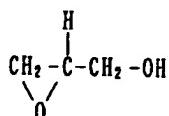
下記一般式(11)～(21)で表わされる化合物を挙げることができる。

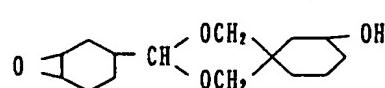
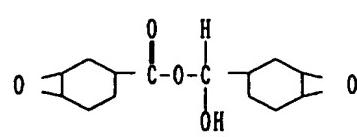
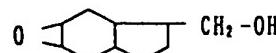
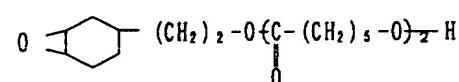
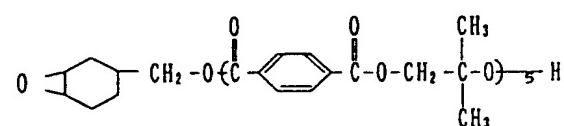
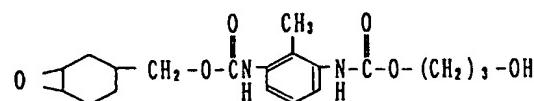
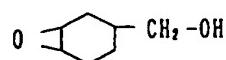
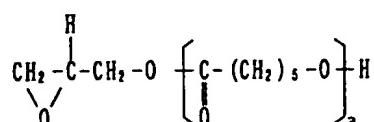
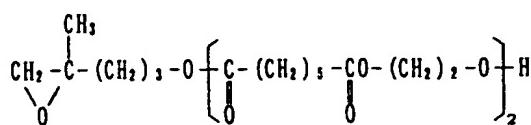


同一又は異なって、炭素数1～20の2価の炭化水素基を示す。

一般式(11)～(21)において、炭素数1～8の2価の炭化水素基は前記の炭素数1～20の2価の炭化水素基から適宜選択することができる。また、炭素数1～20の2価の炭化水素基としては、前記と同様の基を挙げることができる。

一般式(11)～(21)で表わされる化合物の具体例としては、例えば

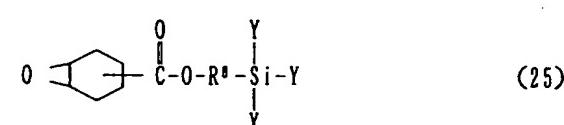
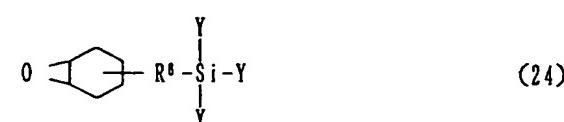
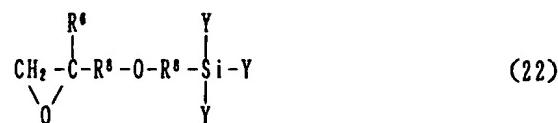




を挙げることができる。

[シラン基含有エポキシ化合物]

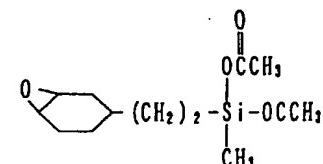
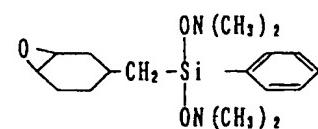
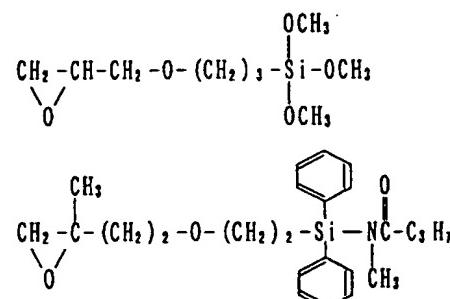
下記一般式(22)～(25)で表わされる化合物を挙げることができる。

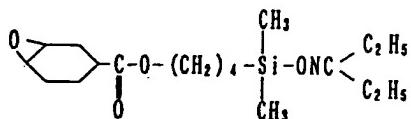


各式中、 R^6 及び R^8 は、前記と同じ意味を有し、 R^8 は同一もしくは異なっていてもよい。Yは同一もしくは異なって水素原子、水酸基、加水分解性基、 C_{1-8} アルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。但し、Yの少なくとも1個は水素原子、水酸基又は加水分解性基である。

一般式(22)～(25)において、加水分解性基は前記一般式(I)～(VI)の基が包含される。また、 C_{1-8} のアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、前記と同様のものを例示することができる。

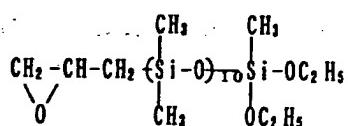
一般式(22)～(25)で表わされる化合物の具体例としては、例えば





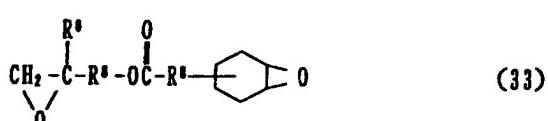
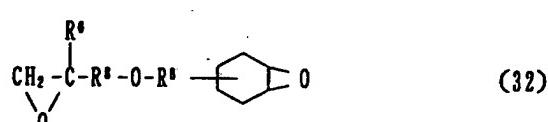
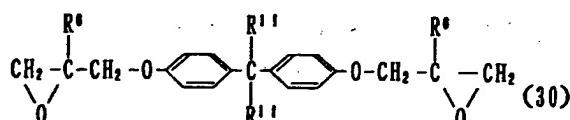
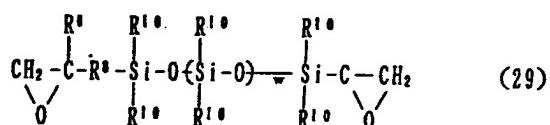
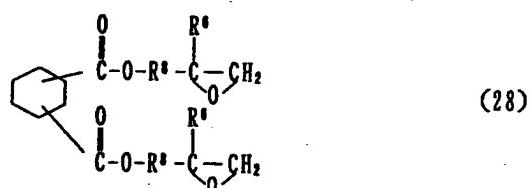
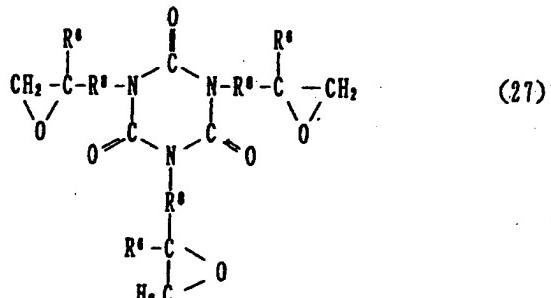
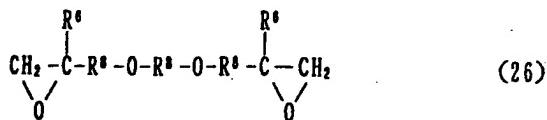
等を挙げることができる。

また、上記した以外にも一般式(22)～(25)で表わされる化合物を後記ポリシラン化合物（例えば一般式(38)～(40)で表わされる化合物）と縮合させて得られる化合物も使用できる。具体的には、例えば下記のものを挙げることができる。



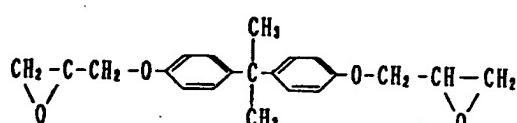
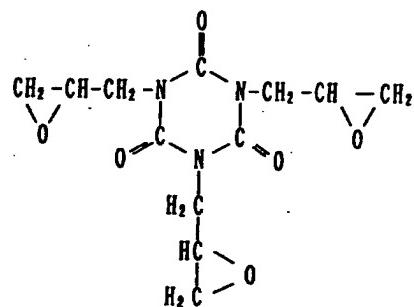
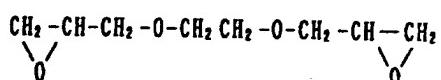
[ポリエポキシ化合物]

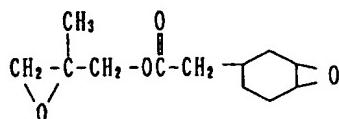
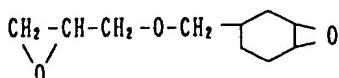
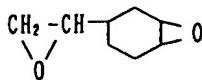
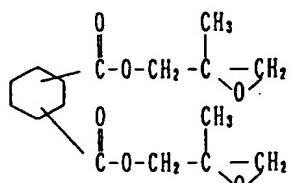
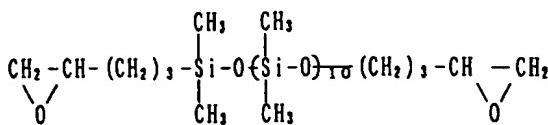
下記一般式(26)～(33)で表わされる化合物を挙げることができる。



式中、R¹及びR²は前記と同じ意味を有し、R¹及びR²は同一もしくは異なっていててもよい。また、R¹⁰は同一もしくは異なってC₁₋₈のアルキル基、フェニル基、アリール基、アラルキル

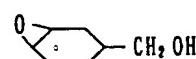
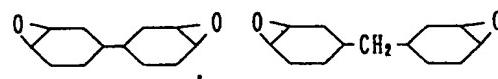
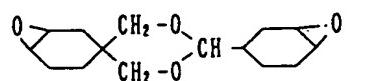
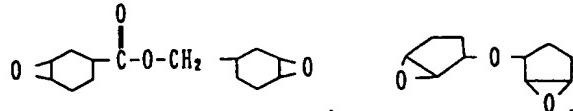
基、又は同一もしくは異なって水素原子、C₁₋₄アルキル基、Wは0及び1～10の整数を示す。一般式(26)～(33)で表わされる化合物の具体例としては、例えば





等を挙げることができる。

また、上記以外にも、例えば下記のものが使用できる。

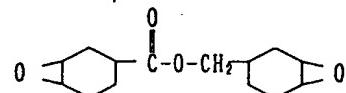


等、

と下記したポリイソシアネート化合物との付加物（使用し得るポリイソシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネートもしくはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート類；水素添加キシリレンジイソシアネートもしくはイソホロンジイソシアネートの如き環状脂肪族ジイソシアネート類；

トリレンジイソシアネートもしくは4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート類の如き有機ジイソシアネートそれ自体、又はこれらの各有機ジイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物、あるいは上記した如き各有機ジイソシアネート同志の重合体、更にはイソシアネート・ビュレット体等が挙げられるが、それらの代表的な市販品の例としては「バーノックD-750、-800、DN-950、-970もしくは15-455」〔以上、大日本インキ化学工業製品〕、「デスマジュールL、NHL、ILもしくはN3390」〔西ドイツ国バイエル社製品〕、「タケネートD-102、-202、-110Nもしくは-123N」〔武田薬品工業製品〕、「コロネートL、HL、EHもしくは203」〔日本ポリウレタン工業製品〕又は「デュラネート24A-90CX」〔旭化成工業

〔樹脂品〕等である）；



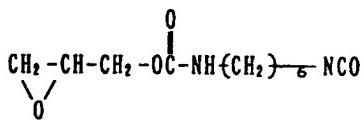
と多塩基酸との付加物；分子中に、例えば等の不飽和基を有するエステル化物（例えば、テトラヒドロ無水フタル酸、トリメチロールプロパン及び1, 4-ブタジオール等をエステル化反応して得られる数平均分子量900のエステル化物）を過酢酸等で酸化させて得られるもの等が挙げられる。

〔イソシアネート基含有エポキシ化合物〕

前記水酸基含有エポキシ化合物と、前記ポリイソシアネート化合物とを反応させてエポキシ基とイソシアネート基が残るように反応させて得られるものを挙げることができる。具体的には、例えば

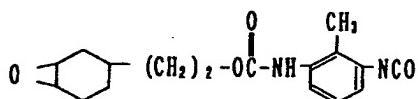
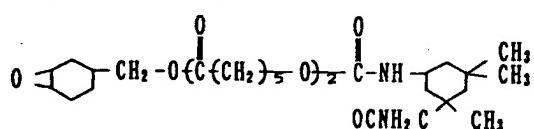
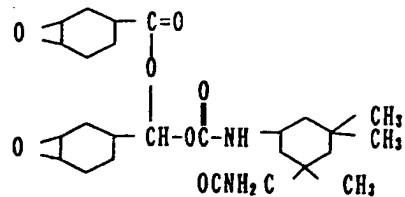
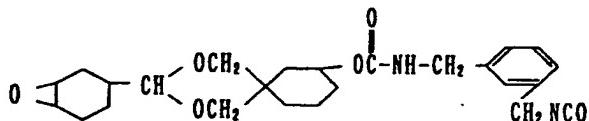
一般式(1)で表わされる化合物とヘキサメ

チレンジイソシアネートの反応物



一般式(15)で表わされる化合物とトルエン

ジイソシアネートの反応物

一般式(18)で表わされる化合物とイソホロ
ンジイソシアネートの反応物一般式(20)で表わされる化合物とイソポン
ジイソシアネートの反応物一般式(21)とキシレンジイソシアネートの
反応物

等を挙げることができる。

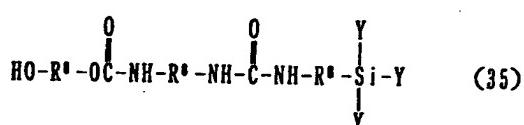
(1) 組成物で使用する化合物(C)は、1分子中に前記樹脂(A)中の官能基と反応する官能基とシラン基とをそれぞれ1個以上有するものである。該樹脂(A)中の官能基と反応する官能基がシラン基と同一のものであってもさしつかえない。

い。該官能基がシラン基と同一の場合には1分子中にシラン基を2個以上有する必要がある。

次に代表的な化合物(C)について下記する。

〔水酸基含有シラン化合物〕

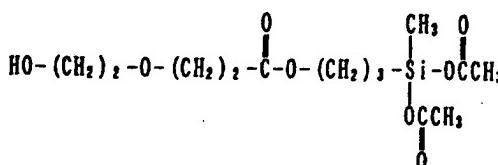
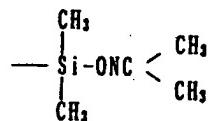
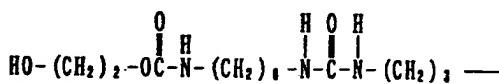
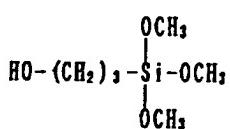
下記一般式(34)～(36)で表わされる化合物を挙げることができる。



各式中、R¹、R^{1'}及びYは前記と同じ意味を有し、R¹、R^{1'}及びYは同一もしくは異なっ

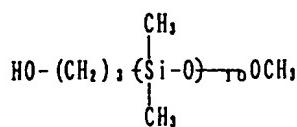
ていてもよい。但し、Yのいずれか1個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

一般式(34)～(36)で表わされる化合物の具体例としては、例えば



を挙げることができる。

また、上記した以外にも例えれば一般式(34)～(36)で表わされる化合物と後記ポリシラン化合物との縮合物も使用できる。該縮合物の一例として、



を例示することができる。

[ポリシラン化合物]

1分子中に珪素原子に直接結合した加水分解性基及び SiOH から選ばれた2個以上の基を有する化合物である。

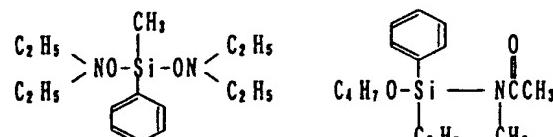
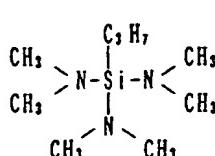
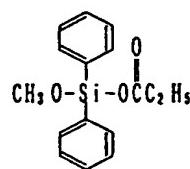
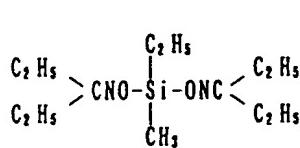
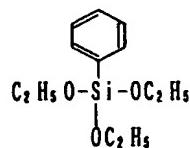
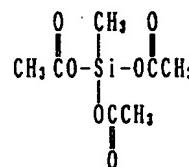
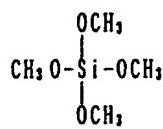
下記一般式(38)～(40)で表わされる化合物を挙げることができる。



各式中、 Y' は同一もしくは異なって水素原子、水酸基及び加水分解性基、 R^{10} は前記と同じ意味を有し、 R^{10} は同一もしくは異なっていてよい。

一般式(38)～(40)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジ-*iso*-プロピルジプロポキシシラン、ジフェニルジブロキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジエチルジシラノール、ジヘキシルジシラノールメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメ

トキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブチロオキシシラン、ヘキシルトリアセトキシシラン、メチルトリシラノール、フェニルトリシラノール、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブロピオキシシラン、テトラアセトキシシラン、ジ-*iso*-ブロピオキシジバレロオキシシラン、テトラシラノール、



を挙げることができる。

また前記した以外にも前記ポリシラン化合物同志の縮合物を使用することができる。

[エポキシ基含有シラン化合物]

前記シラン基含有エポキシ化合物を挙げることができ。

[イソシアネート基含有シラン化合物]

下記一般式(40)～(41)で表わされる化合物を挙げることができる。

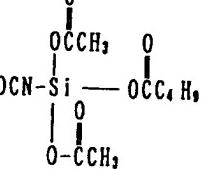
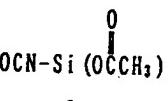
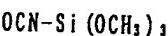
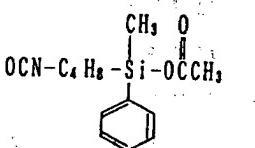
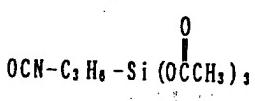
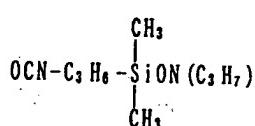
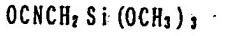
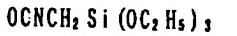
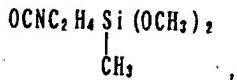
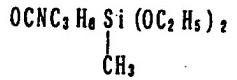
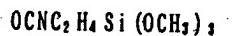
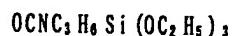




各式中 R^a 及び Y は前記と同じ意味を有し、Y は同一もしくは異なっていててもよい。

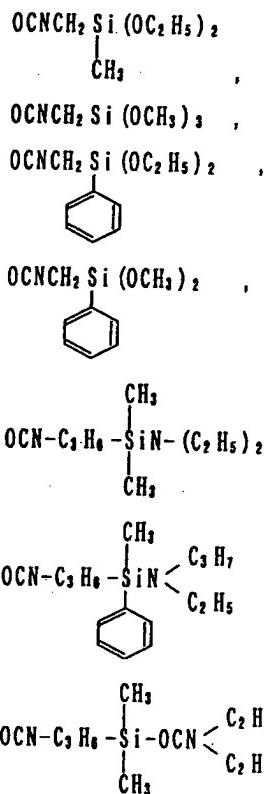
Y の少なくとも 1 個は、水素原子、水酸基、加水分解性基である。

一般式 (4-0) 及び (4-1) で表わされる化合物の具体例としては、例えば



等を挙げることができる。

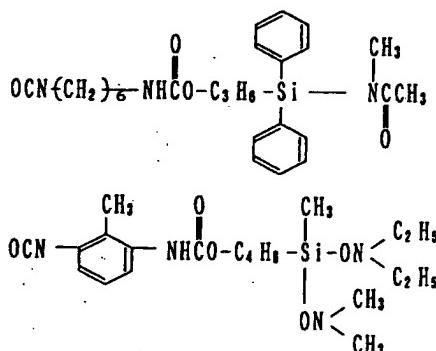
また、上記以外にも前記水酸基含有シラン化合物



物を前記ポリイソシアネート化合物と反応させて得られる化合物が使用できる。

具体的には下記のものを挙げることができる。

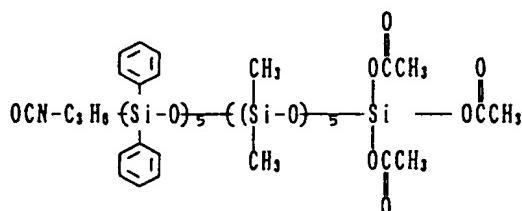
一般式 (3-4) とヘキサメチレンジイソシアネート又はトリレンジイソシアネートとの反応物、例えば



等を挙げることができる。

更に、前記エポキシ基含有シラン化合物と例えば前記ポリシラン化合物との縮合物も使用できる。

該化合物の例として



を例示することができる。

[メルカブト基含有シラン化合物]

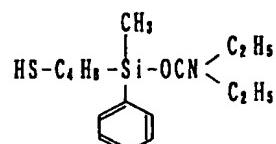
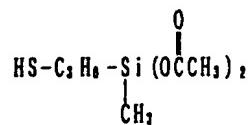
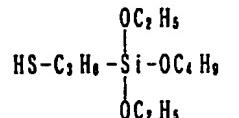
下記一般式(42)で表わされる化合物を挙げ
ることができるもの。



式中、R⁸及びYは前記と同じ意味を有する。Yは同一もしくは異なっていてもよい。但しYの少なくとも1個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

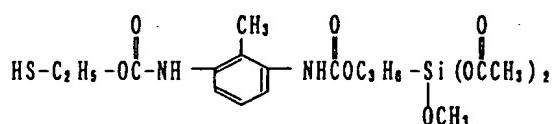
一般式(42)で表わされる化合物の具体例と

しては、例えば



等を挙げることができる。

上記以外にも前記水酸基含有シラン化合物を前記ポリイソシアネート化合物及びチオコール化合物(例えばHS-C_nH_{2n}-OH_nは前記と同じ意味を有する。)との反応物、具体的には、例えば



等を挙げることができる。

更に、前記メルカブトシラン化合物と例えばボリシラン化合物との縮合物も使用できる。

[NH基又はNH₂基含有シラン化合物]

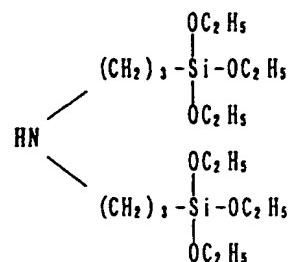
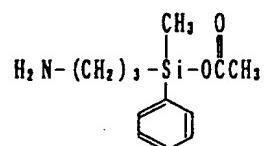
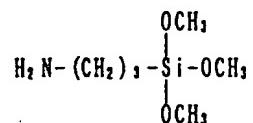
下記一般式(43)及び(44)で表わされる
化合物を挙げることができる。



各式中R⁸、R¹⁰及びYは前記と同じ意味を有し、R⁸、R¹⁰、Yは同一もしくは異なってい

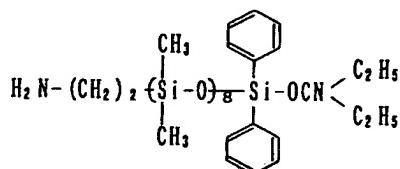
てもさしつかえない。但し、Yの少なくとも1個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

一般式(43)及び(44)で表わされる化合物の具体例としては、例えば



を挙げることができる。

また、前記した以外にも前記一般式(43)及び(44)で表わされる化合物と前記ポリシラン化合物との縮合物も使用できる。該縮合物の一例として



を例示することができる。

[不飽和基含有シラン化合物]

後記シラン基含有重合性不飽和単量体(10)と同様のものを使用できる。

樹脂(A)は、約3000～200000、好ましくは約5000～80000数平均分子量を有することができる。

化合物(B)及び化合物(C)は、約120～

10000、好ましくは120～3000数平均分子量を有することができる。

樹脂(A)と化合物(B)及び化合物(C)と反応して得られる反応物(D)は、1分子中にそれぞれ平均1個以上、好ましくは平均2～40個のエポキシ基とシラン基とを有することができる。

(2) 樹脂組成物

樹脂(E)は、化合物(B)の官能基と反応する官能基を、1分子中に平均1個以上有するものであり、具体的には前記(1)樹脂組成物の中から適宜選択して使用できる。

化合物(B)は、樹脂(E)の官能基と反応する官能基を、1分子中に平均1個以上有し、かつ平均1個以上のエポキシ基を有するものである。該化合物(B)中の官能基がエポキシ基と同一であってもさしつかえない。該化合物(B)は(1)樹脂組成物に記載のものと同様の化合物が使用できる。

樹脂(G)は、化合物(C)の官能基と反応する官能基を、1分子中に平均1個以上有するものであり、具体的には前記(1)樹脂組成物の中から適宜選択して使用できる。

化合物(C)は、樹脂(G)の官能基と反応する官能基を、1分子中に平均1個以上有し、かつ平均1個以上のシラン基を有するものである。該化合物(C)中の官能基がシラン基と同一であってもさしつかえない。該化合物(C)は(1)樹脂組成物に記載のものと同様の化合物が使用できる。

樹脂(E)及び(G)は、約3000～200000、好ましくは5000～80000数平均分子量を有することができる。

樹脂(E)と化合物(B)とを反応して得られる反応物(F)は、1分子中に平均1個以上、好ましくは平均2～40個のエポキシ基を有することができる。

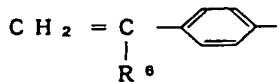
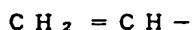
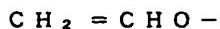
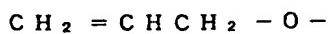
樹脂(G)と化合物(C)とを反応して得られる反応物(H)は、1分子中に平均1個以上、好ましくは平均2～40個のシラン基を有することができる。

反応物(F)と反応物(H)は、通常エポキシ基／シラン基との比が1/99～99/1になる様に配合できる。

(3) 樹脂組成物

エポキシ基含有重合性不飽和単量体(J)1分子中にエポキシ基とラジカル重合性不飽和基とを有する化合物である。該エポキシ基は脂環式であっても脂環族であってもよい。ラジカル重合性不飽和基としては、例えば



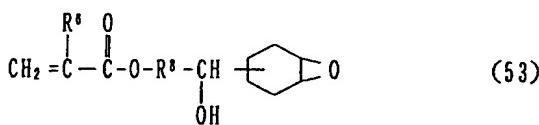
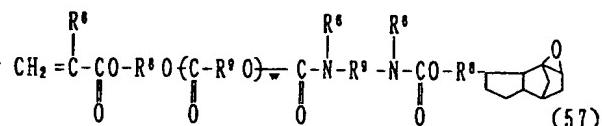
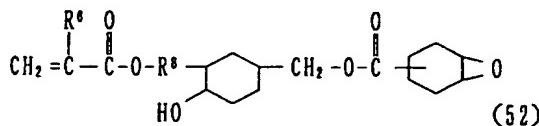
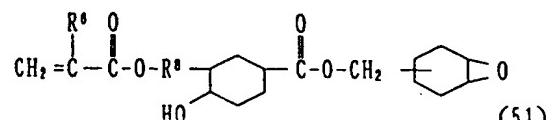
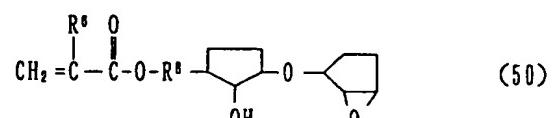
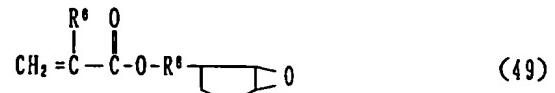
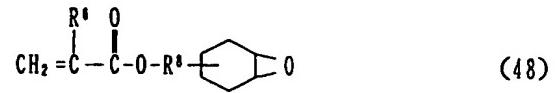
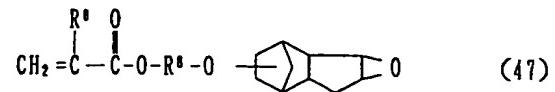
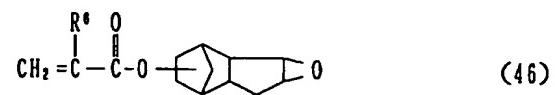
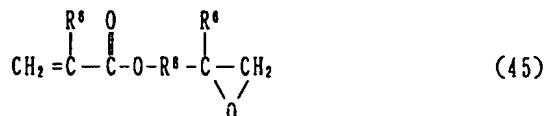


式中、 R^6 は前記に同じである。

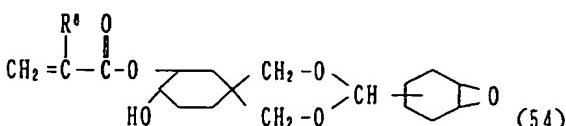
等を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が

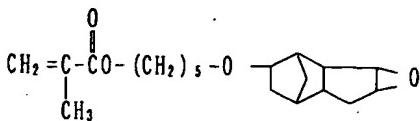
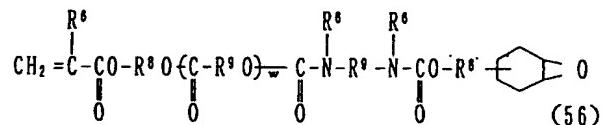
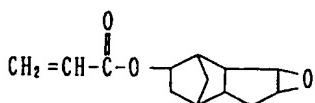
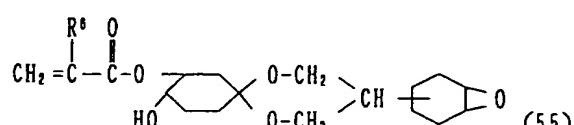
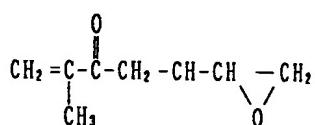
$\text{CH}_2 = \underset{\text{R}^6}{\underset{|}{\text{C}}} \text{---} \text{CH} - \text{COO}$ のエポキシ基含有重合性不飽和单量体としては、例えば下記一般式 (45) ~ (57) で表わされる化合物を挙げることができる。

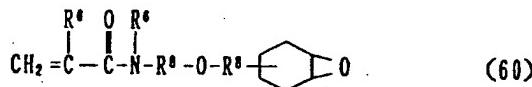
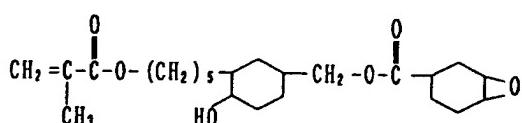
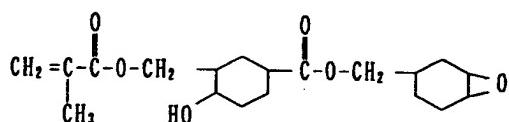
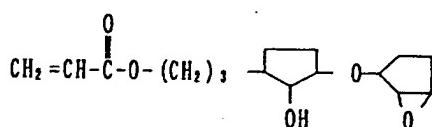
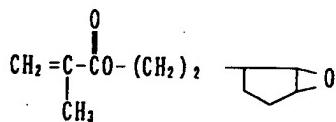
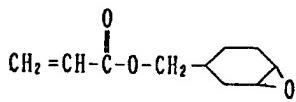


各式中、 R^6 、 R^8 、 R^9 及び W は前記と同じ意味を有し、 R^6 、 R^8 及び R^9 は同一もしくは異なるっていてもよい。

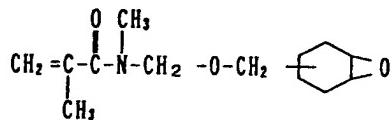
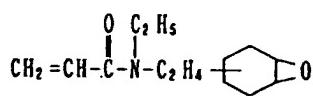
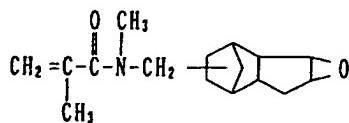


一般式 (45) ~ (57) で表わされる具体例としては、例えば

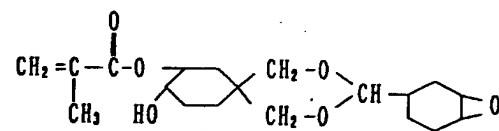
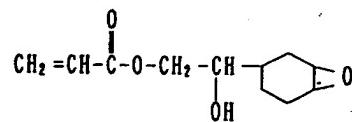




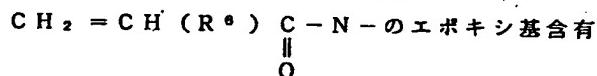
各式中、 R^6 及び R^8 は前記と同じ意味を有し、
 R^6 及び R^8 は同一もしくは異なっていてもよい。
 一般式 (58) ~ (60) で表わされる化合物の具体例としては、例えば



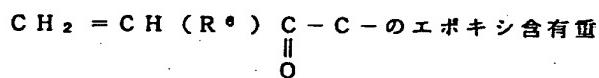
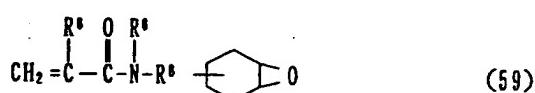
ラジカル重合性不飽和基が



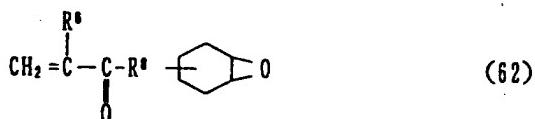
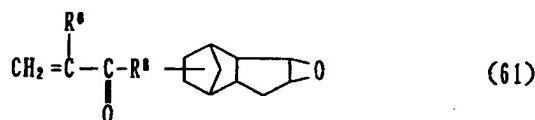
ラジカル重合性不飽和基が



重合性不飽和單量体としては、例えば下記一般式 (58) ~ (60) で表わされるものを挙げることができる。

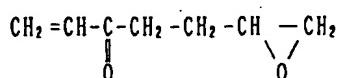
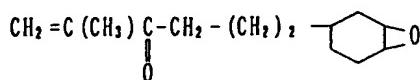
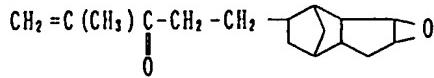


合性不飽和單量体としては、例えば下記一般式 (61) ~ (63) で表わされる化合物を挙げることができる。



各式中、 R^6 及び R^8 は前記と同じ意味を有し、
 R^6 及び R^8 は同一もしくは異なっていてもよい。

一般式(61)～(63)で表わされる化合物の具体例としては例えば

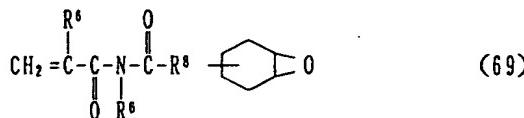
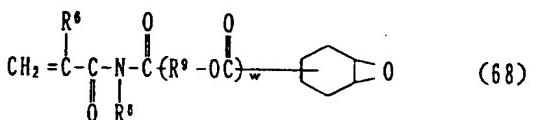
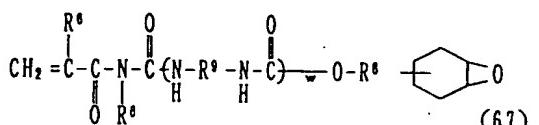
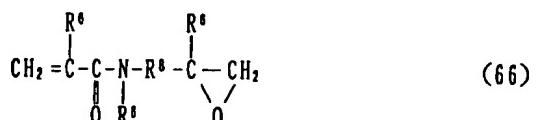
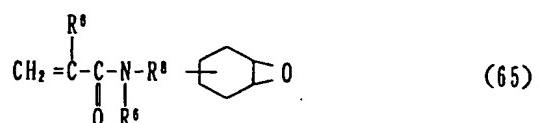
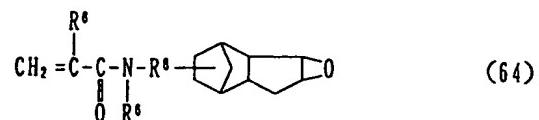


等を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が

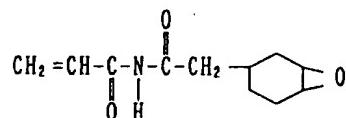
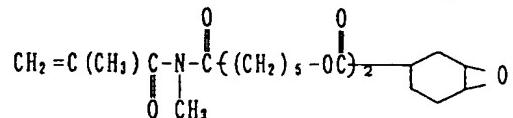
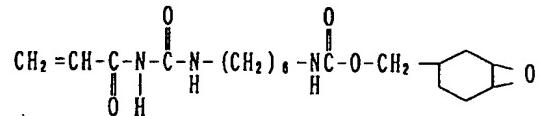
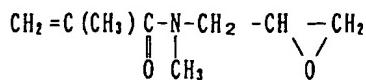
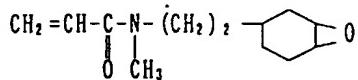
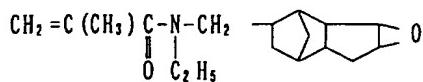
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}^6)\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{N}-$ のエポキシ含有重

合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式(64)～(69)で表わされる化合物を挙げることができる。



各式中、 R^6 、 R^8 、 R^9 及び w は前記に同じ。 R^6 、 R^8 及び R^9 は同一であっても、異なっていてもよい。

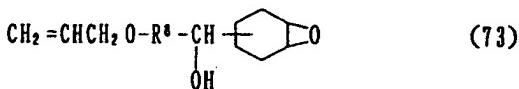
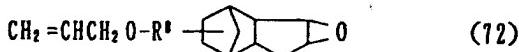
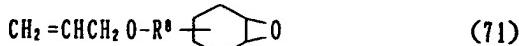
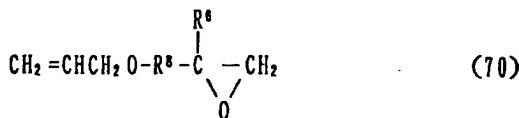
一般式(64)～(69)で表わされる化合物の具体例としては、例えば



を挙げることができる。

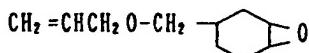
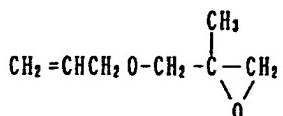
ラジカル重合性不飽和基が

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$ のエポキシ基含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式(70)～(73)で表わされる化合物を挙げることができる。



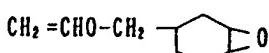
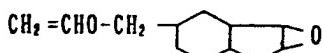
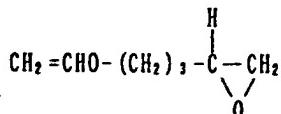
各式中、 R^{α} 及び R^{β} は前記と同様の意味を有し、 R^{β} は同一もしくは異なっていてもよい。

一般式 (70) ~ (73) で表わされる化合物の具体例としては、例えば



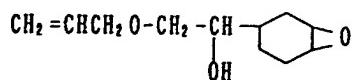
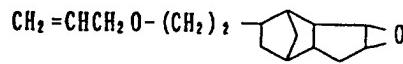
各式中、 R^{α} 及び R^{β} は前記と同様の意味を有し、 R^{β} は同一もしくは異なっていてもよい。

一般式 (74) ~ (76) で表わされる化合物の具体例としては、例えば



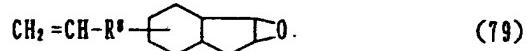
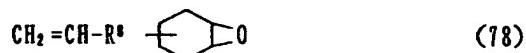
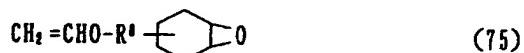
を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{CH}-$ のエポキシ基含有不飽和单量体としては、例えば下記一般式 (77) ~ (79) で表わされる化合物を挙げることができる。



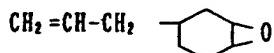
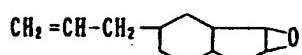
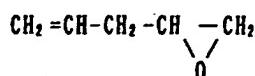
を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{CH}-$ のエポキシ基含有不飽和单量体としては、例えば下記一般式 (74) ~ (76) で表わされる化合物を挙げることができる。



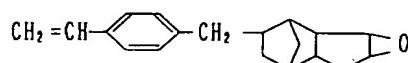
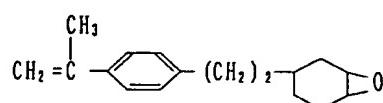
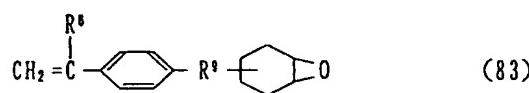
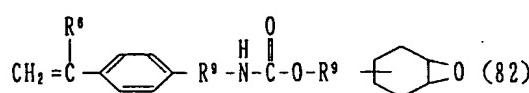
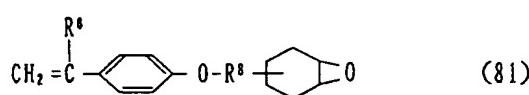
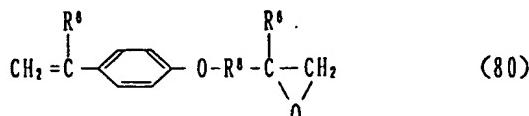
各式中、 R^{α} 及び R^{β} は前記と同様の意味を有し、 R^{β} は同一もしくは異なっていてもよい。

一般式 (77) ~ (79) で表わされる化合物の具体例としては、例えば



を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2 = \overset{\text{R}^6}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 -$ のエポキシ基含有不飽和单量体としては、例えば下記一般式 (80) ~ (84) で表わされる化合物を挙げることができる。

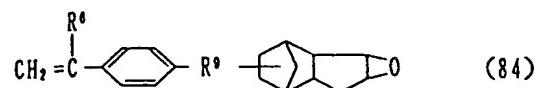
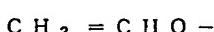
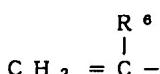
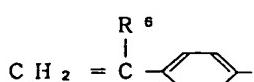
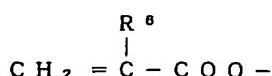


を挙げることができる。

シラン基含有重合性不飽和单量体 (K)

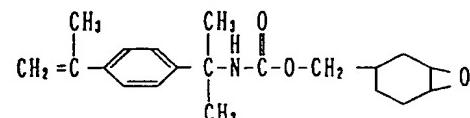
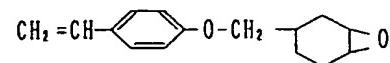
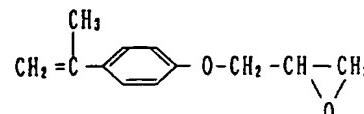
1分子中に、少なくとも1個のシラン基と、ラジカル重合性不飽和基とを有する化合物である。

ラジカル重合性不飽和基としては、例えば



各式中、 R^6 、 R^8 及び R^9 は前記と同様の意味を有し、 R^6 及び R^8 は同一もしくは異なっていてもよい。

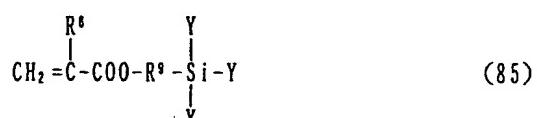
一般式 (80) ~ (84) で表わされる化合物の具体例としては、例えば



等を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が

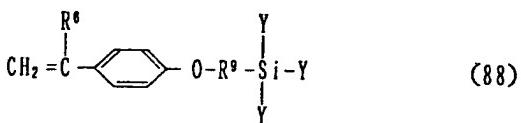
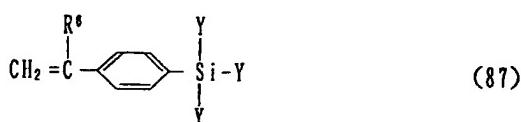
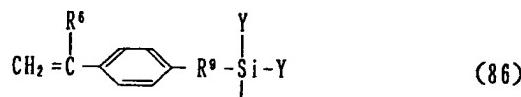
$\text{CH}_2 = \overset{\text{R}^6}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{COO}-$ のシラン基含有重合性不飽和单量体としては、例えば下記一般式 (85) で表わされる化合物を挙げることができる。



式中、 R^6 、 R^8 及び Y は前記と同様の意味を有し、 Y は同一もしくは異なっていてもよい。 Y の少なくとも1個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

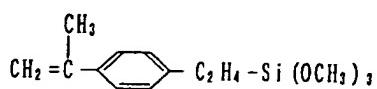
一般式 (85) で表わされる化合物の具体例としては、例えば α -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 α -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 α -（メタ）ア

クリロキシプロビルトリプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロビルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロビルメチルジエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロビルメチルジプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロチルフェニルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロチルフェニルジエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロチルフェニルジプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロビルジメチルメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロビルジメチルエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロビルフェニルメチルメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロビルフェニルメチルエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロビルトリシラノール、 γ -(メタ)アクリロキシプロビルメチルジヒドロキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロチルフェニルジヒドロキシシラン、 γ -(メタ)

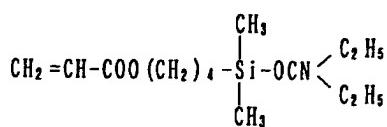
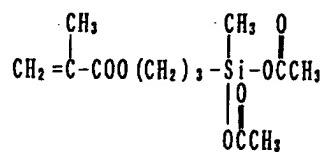


各式中、 R^6 、 R^9 及び Y は前記と同様の意味を有し、Y は同一もしくは異なっていててもよい。Y の少なくとも 1 個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

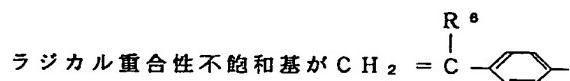
一般式 (86) ~ (88) で表わされる化合物の具体例としては、例えば



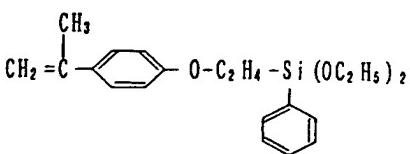
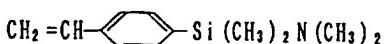
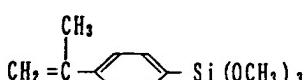
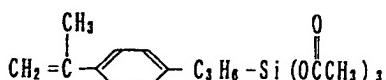
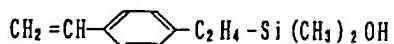
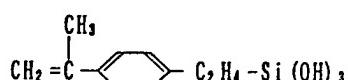
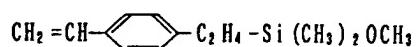
アクリロキシプロピルジメチルヒドロキシシラン、
マー（メタ）アクリロキシプロピルフェニルメチ
ルヒドロキシシラン、



を挙げることができる。

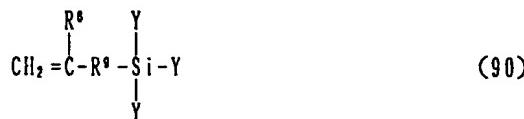


のシラン基含有重合性不飽和单量体としては、例えば下記一般式(86)～(88)で表わされる化合物を挙げることができる。



等を挙げることができる。

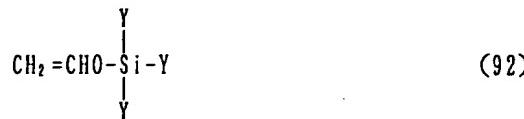
ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2 = \text{C}-$ のシラン基含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式 (89) 及び (90) で表わされる化合物を挙げることができる。



各式中、 R^6 、 R^9 及び Y は前記と同様の意味を有し、 Y は同一もしくは異なっていてもよい。 Y の少なくとも 1 個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

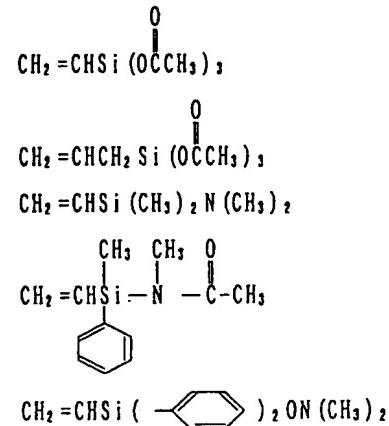
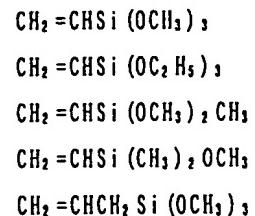
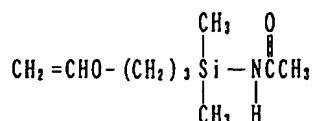
一般式 (89) 及び (90) で表わされる化合物の具体例としては、例えば

ば下記一般式 (91) 及び (92) で表わされる化合物を挙げることができる。



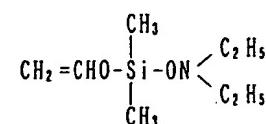
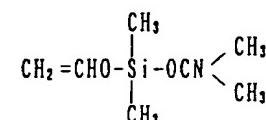
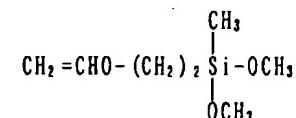
各式中、 R^9 及び Y は前記と同様の意味を有し、 Y は同一もしくは異なっていてもよい。 Y の少なくとも 1 個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

一般式 (91) 及び (92) で表わされる化合物の具体例としては、例えば



等を挙げることができる。

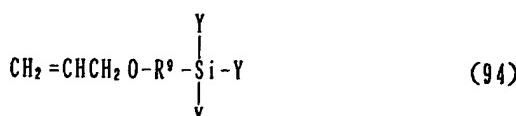
ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2 = \text{CHO}-$ のシラン基含有重合性不飽和単量体としては、例え



等を挙げることができる。

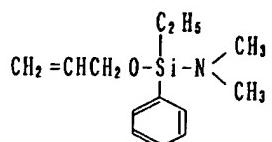
ラジカル重合性不飽和基が

$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O}-$ のシラン基含有重合性不飽和単量体としては、例えは下記一般式 (93) 及び (94) で表わされる化合物を挙げることができる。



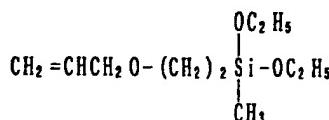
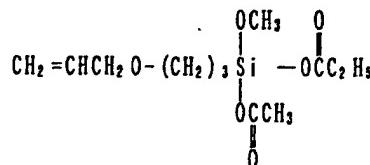
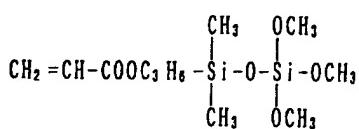
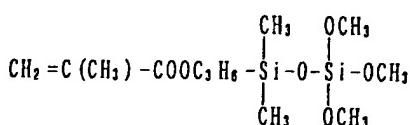
各式中、R' 及び Y は前記と同様の意味を有し、Y は同一もしくは異なっていてもよい。Y のいずれか 1 個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

一般式 (93) 及び (94) で表わされる化合物の具体例としては、例えば



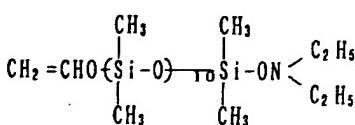
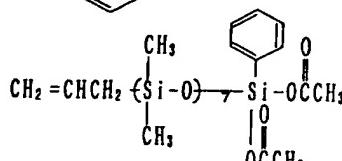
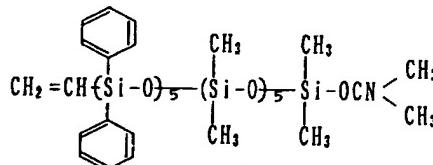
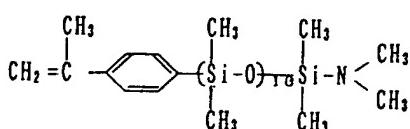
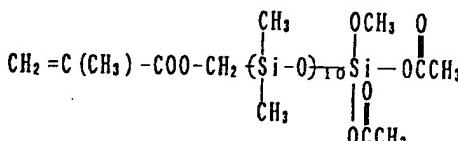
ン不饱和单量体も同様に使用することができる。

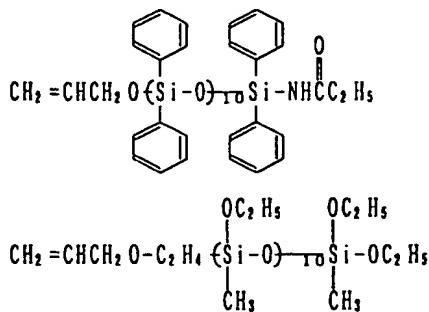
上記ポリシロキサン不饱和单量体の具体例としては、例えば上記一般式 (85) の化合物と一般式 (38) ~ (40) の少なくとも 1 種の化合物とを、前者 30 ~ 0.001 モル%、後者 70 ~ 99.999 モル% 反応させて得られるポリシロキサン系マクロモノマー（例えば特開昭 62-275132 号公報のもの）及び下記した化合物等を挙げることができる。



を挙げることができる。

前記シラン基含有重合性不饱和单量体以外にも、該シラン基含有重合性不饱和单量体と、例えばボリシラン化合物（例えば一般式 (38) ~ (40) で表わされる化合物）とを反応させて得られるシラン基と重合性不饱和基とを有するポリシロキサ





その他の重合性不飽和単量体 (M)

前記単量体 (J) のエポキシ基及び単量体 (K) のシラン基と活性な基を有さないラジカル重合性不飽和基を有する化合物を使用することができる。具体的には前記水酸基含有不飽和単量体 (a)、重合性不飽和単量体 (b-1) ~ (b-6)、含フッ素系不飽和単量体 (c)、カルボキシル基含有重合性不飽和単量体等を挙げることができる。単量体 (J)、単量体 (K) 及び必要に応じてその他の単量体 (M) とをラジカル重合反応させ

1分子中にラジカル重合性不飽和基と化合物 (S) の官能基と反応する官能基とを有する化合物である。

該単量体 (Q) の官能基はエポキシ基と不活性な基であり、該官能基がエポキシ基と同一の基であってもさしつかえない。

該単量体 (Q) を用いて得られる共重合体 (R) について、下記①~③の例を挙げる。

①水酸基含有重合性不飽和単量体 (a)、エポキシ基含有重合性不飽和単量体 (J) 及び必要に応じて重合性不飽和単量体 [例えば単量体 (b-1) ~ (b-6) 及び含フッ素系重合性不飽和単量体 (c) 等] をラジカル重合反応を行なって、官能基として水酸基を有する共重合体。

②イソシアネート基含有重合性不飽和単量体 (e)、エポキシ基含有重合性不飽和単量体 (J) 及び必要に応じて重合性不飽和単量体 [例えば単量体 (b-1) ~ (b-6) 及び含フッ素系重合

て得られる共重合体 (L) は、1分子中にそれぞれ平均1個以上、好ましくは平均2~40個のエポキシ基とシラン基とを有するものである。

(4) 樹脂組成物

単量体 (J)、単量体 (K) 及び単量体 (M) は、前記 (3) 樹脂組成物に記載したと同様の単量体を使用することができる。

単量体 (J) と単量体 (M) との共重合体 (N) は1分子中に平均1個以上、好ましくは2~40個のエポキシ基を有することができる。

単量体 (K) と単量体 (M) との共重合体 (P) は1分子中に平均1個以上、好ましくは2~40個のシラン基を有することができる。

单独もしくは共重合体 (N) と单独もしくは共重合体 (P) は、通常エポキシ基／シラン基との比が1/99~99/1になる様に配合できる。

(5) 樹脂組成物

重合性不飽和単量体 (Q)

性不飽和単量体 (c) 等] をラジカル重合反応を行なって、官能基としてイソシアネート基を有する共重合体。

③エポキシ基含有重合性不飽和単量体 (J) 及び必要に応じて重合性不飽和単量体 [例えば単量体 (b-1) ~ (b-6) 及び含フッ素系重合性不飽和単量体 (c) 等] をラジカル重合反応を行なって、官能基としてエポキシ基を有する共重合体。

化合物 (S) は、共重合体 (R) 中の官能基と反応する官能基とシラン基とを有する化合物であり、化合物 (c) の中から適宜選択して使用できる。

共重合体 (R) と化合物 (S) との反応で得られる反応物 (T) は、1分子中にそれぞれ平均1個以上、好ましくは平均2~40個のエポキシ基とシラン基とを有することができる。

(6) 樹脂組成物

重合性不飽和単量体 (V)

1分子中にラジカル重合性不飽和基と化合物 (W) の官能基と反応する官能基とを有する化合物である。

該単量体 (V) の官能基はシラン基と不活性な基であり、該官能基がシラン基と同一の基であってもさしつかえない。

該単量体 (V) を用いて得られる共重合体 (W)について、下記①～③の例を挙げる。

①水酸基含有重合性不飽和単量体 (a)、シラン基含有重合性不飽和単量体 (K) 及び必要に応じて重合性不飽和単量体 [例えば単量体 (b-1)～(b-6) 及び含フッ素系重合性不飽和単量体 (c) 等] をラジカル重合反応を行なって、官能基として水酸基を有する共重合体。

②イソシアネート基含有重合性不飽和単量体 (e)、シラン基含有重合性不飽和単量体 (K) 及び必要に応じて重合性不飽和単量体 [例えば単

量体 (b-1)～(b-6) 及び含フッ素系重合性不飽和単量体 (c) 等] をラジカル重合反応を行なって、官能基としてイソシアネート基を有する共重合体。

③カルボキシル基含有重合性不飽和単量体 (d)、シラン基含有重合性不飽和単量体 (K) 及び必要に応じて重合性不飽和単量体 [例えば単量体 (b-1)～(b-6) 及び含フッ素系重合性不飽和単量体 (c) 等] をラジカル重合反応を行なって、官能基としてカルボキシル基を有する共重合体。

化合物 (W) は、共重合体 (V) 中の官能基と反応する官能基とエポキシ基とを有する化合物であり、化合物 (B) の中から適宜選択して使用できる。

共重合体 (V) と化合物 (W) との反応で得られる反応物 (X) は、1分子中にそれぞれ平均1個以上、好ましくは平均2～40個のエポキシ基

とシラン基とを有することができる。

(7) 樹脂組成物

単独重合体 (N)、共重合体 (N) 及び反応物 (H) は、前記 (2) 及び (4) の樹脂組成物において記載したと同様の単量体及び反応物を使用することができる。

単独もしくは共重合体 (N) と反応物 (H) は、通常エポキシ基／シラン基の比が1／99～99／1となる様に配合できる。

(8) 樹脂組成物

単独重合体 (P)、共重合体 (P) 及び反応物 (F) は、前記 (2) 及び (4) の樹脂組成物において記載したと同様の単量体及び反応物を使用することができる。

単独もしくは共重合体 (P) と反応物 (F) は、通常エポキシ基／シラン基の比が1／99～99／1となる様に配合できる。

前記各配合成分は、従来公知の方法で得ること

ができる。即ち、水酸基とイソシアネート基との反応、シラン基の縮合反応、共重合反応等は従来公知の方法に基づいて実施できる。例えば、水酸基とイソシアネート基との反応は室温～130℃で30～360分間程度で十分である。シラン基の縮合反応は、酸触媒（たとえば、塩化水素酸、硫酸、蟻酸、酢酸等）の存在下で約40～150℃程度で、約1～約24時間の加熱で充分である。また共重合反応としては、通常のアクリル樹脂やビニル樹脂等の合成反応と同様の方法、条件で得ることができる。この様な合成反応の一例としては、各単量体成分を有機溶剤に溶解もしくは、分散せしめ、ラジカル重合開始剤の存在下で60～180℃程度の温度で攪拌しながら加熱する方法を示すことができる。反応時間は、通常1～10時間程度とすればよい。また、有機溶剤としては、使用する単量体又は化合物と不活性なもの、例えばエーテル系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系

溶媒等を使用できる。炭化水素系溶媒を用いる場合には、溶解性の点から他の溶媒を併用することが好ましい。またラジカル開始剤としては、通常用いられているものをいずれも用いることができ、その一例として、過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシサノエート、等の過酸化物、アゾイソブチルニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物等を挙げることができる。

(1)～(8)樹脂組成物の反応物(D)、(F)、(H)、(L)、(N)、(P)、(T)及び(W)はそれぞれ約3000～200.000、好ましくは約5000～80000の数平均分子量を有することができる。

上記樹脂組成物において、前記エポキシ基及びシラン基以外にカルボキシル基及び／又は水酸基を導入させておくと、被膜の硬化性が一層向上できることから好ましい。

上記分散安定剤の存在下に、1種以上のラジカル重合性不飽和単量体と重合開始剤とを、該単量体および分散安定剤は溶解するが、その単量体から得られる重合体粒子は溶解し得ない有機溶剤中に添加して、重合反応を行なわせることにより非水分散液を製造することができる。非水分散液の粒子成分となるポリマーを形成するのに用い得る単量体の種類としては既に記載したすべての単量体を使用することができる。好ましくは粒子成分となるポリマーは使用している有機溶剤に溶解してはならないので、高極性の単量体を多く含む共重合体である。すなわちメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、N-メチロール(メタ)

該カルボキシル基を有する樹脂組成物は塩基性化合物で中和させることにより水溶解もしくは水分散化することができる。

上記樹脂組成物において、前記した樹脂又は共重合体を他の樹脂(例えばビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂等)と化学結合させた変性樹脂も同様に使用することができる。

上記樹脂組成物は、例えばトルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、シオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、ブタノール、プロパンノール等のアルコール系溶剤、水等に、溶解又は分散した形で使用したり、もしくは該樹脂組成物を分散安定剤成分とする非水分散液の形で使用できる。

上記非水分散液について次に述べる。

アクリルアミド等のモノマーを多く含んでいることが好ましい。又、非水分散液の粒子は必要に応じ架橋させておくことができる。粒子内部を架橋させる方法の一例としてはジビニルベンゼンやエチレングリコールジメタクリレート等の多官能モノマーを共重合することによって行なえる。

非水分散液に用いる有機溶剤には、該重合により生成する分散重合体粒子は実質的に溶解しないが、上記分散安定剤及びラジカル重合性不飽和単量体に対しては、良溶媒となるものが含まれる。使用し得る有機液体としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ミネラルスピリット、ナフサ等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；アルコール系、エーテル系、エステル系及びケトン系溶剤、例えばイソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、オクチルアルコール、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレ

ングリコールモノブチルエーテル、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、エチルアシルケトン、メチルヘキシルケトン、エチルブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸アシル、2-エチルヘキシルアセテート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で使用してもよく、2種以上混合して用いることもできるが、一般には、脂肪族炭化水素を主体とし、これに適宜芳香族炭化水素や上記の如きアルコール系、エーテル系、エスチル系またはケトン系溶剤を組合せたものが好適に使用される。さらに、トリクロロトリフルオロエタン、メタキシレンヘキサフルオライド、テトラクロロヘキサフルオロブタンなども必要により使用できる。

上記単量体の重合はラジカル重合開始剤を用いて行なわれる。使用可能なラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 2-アゾイソブチロニトリル、2, 2' -アゾビス(2, 4-ジメチルバレ

合性不飽和単量体を重合させることによって行なうことができる。

重合性二重結合を導入する方法としては、該樹脂中のオキシラン基の一部にアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などの α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸を付加するのが、もっとも便利であるが、その他にあらかじめ樹脂中に含有させておいた水酸基にイソシアノエチルメタクリレートなどのイソシアネート基含有単量体を付加する方法などがある。

更に、分散剤安定剤と重合性粒子とを結合させる方法として、上記した以外に、重合体粒子を形成する単量体成分として、例えば γ -メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロビルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロビルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロビルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロビルトリシラノール等の反応性単量体

ロニトリルなどのアゾ系開始剤；ベンゾイルバーオキシド、ラウリルバーオキシド、tert-ブチルバーオクトエートなどの過酸化物系開始剤が挙げられ、これら重合開始剤は一般に、重合に供される単量体100重量部当り0.2~1.0重量部範囲内で使用することができる。上記重合の際に存在させる分散安定剤樹脂の使用配合は、該樹脂の種類に応じて広い範囲から選択できるが、一般には該樹脂100重量部に対してラジカル重合性不飽和単量体を3~240重量部程度、好ましくは5~82重量部とするのが適当である。

上記非分散液においては、分散安定剤である樹脂と重合性粒子とを結合させることによって、非分散液の貯蔵安定性を向上させるとともに、透明性、平滑性、機械的特性に優れた硬化膜を形成することができる。該分散安定剤である樹脂と重合性粒子とを結合させる方法として、重合性二重結合を有する分散安定剤の存在下でラジカル重

を使用することによって結合できる。

本発明において、S i - 塗料は、上記樹脂(I)単独又は樹脂(II)と樹脂(III)との混合物を必須成分とする塗料である。該樹脂自体で本発明が目的とする塗膜を形成することが可能であるが、塗膜の硬化反応を促進させるために、次に例示する硬化触媒を配合することが好ましい。

硬化触媒：

(1) 金属キレート化合物

アルミニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物、ジルコニウムキレート化合物が好ましい。また、これらのキレート化合物の中でも、ケト・エノール互変異性体を構成し得る化合物を安定なキレート環を形成する配位子として含むキレート化合物が好ましい。

ケト・エノール互変異性体を構成し得る化合物としては、 β -ジメトン類(アセチルアセトン等)、アセト酢酸エステル類(アセトン酢酸メチル等)

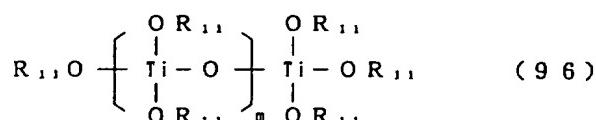
、マロン酸エステル類（マロン酸エチル等）、及び β 位に水酸基を有するケトン類（ダイアセトンアルコール等）、 β 位に水酸基を有するアルデヒド類（サリチルアルデヒド等）、 β 位に水酸基を有するエステル類（サリチル酸メチル）等を使用することができる。特に、アセト酢酸エステル類、 β -ジケトン類を使用すると好適な結果が得られる。

アルミニウムキレート化合物は、例えば一般式



[式中、 R_{11} は、炭素数1～20のアルキル基又はアルケニル基を示す。]

で表わされるアルミニウムアルコキシド類1モルに対し、上記ケト・エノール互変異性体を構成し得る化合物を通常3モル以下程度のモル比で混合し、必要に応じて加熱することにより好適に調製することができる。



[式中、 m は0～10の整数、 R_{11} は前記と同じ意味を示す。]

で表わされるチタネート類中の Ti 1モルに対し、上記ケト・エノール互変異性体を構成し得る化合物を通常4モル以下程度のモル比で混合し、必要に応じて加熱することにより好適に調製することができる。

一般式(96)で表わされるチタネート類としては、 m が1のものでは、テトラメチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラ-n-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-tert-ブチルチタネート、テトラ-n-ベンチルチタネート、テトラ-n-ヘキシルチタネート、テトライソオクチルチタネ

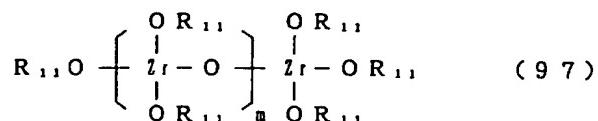
炭素数1～20のアルキル基としては、前記炭素数1～10のアルキル基に加えて、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、オクタデシル基などを、アルケニル基としては、ビニル、アリル基等をそれぞれ例示できる。

一般式((95))で表わされるアルミニウムアルコラート類としては、アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-n-プロポキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ-n-ブトキシド、アルミニウムトリイソブトキシド、アルミニウムトリ-sec-ブトキシド、アルミニウムトリ-tert-ブトキシド等があり、特にアルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ-sec-ブトキシド、アルミニウムトリ-n-ブトキシド等を使用するのが好ましい。

チタニウムキレート化合物は、例えば一般式

ート、テトラ-n-ラウリルチタネート等があり、特にテトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-tert-ブチルチタネート等を使用すると好適な結果を得る。また、 m が1以上のものについては、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、エトラ-tert-ブチルチタネートの2量体から11量体（一般式(96)における $m=1 \sim 10$ ）のものが好適な結果を与える。

ジルコニウムキレート化合物は、例えば一般式



[式中、 m 及び R_{11} は前記と同じ意味を示す。]で表わされるジルコネート類中の Zr 1モルに対し、上記ケト・エノール互変異性体を構成し得る化合物を通常4モル以下程度のモル比で混合し、

必要に応じて加熱することにより好適に調製することができる。

一般式(97)で表わされるジルコネート類としては、テトラエチルジルコネート、テトラ-n-プロピルジルコネート、テトライソプロピルジルコネート、テトラ-n-ブチルジルコネート、テトライソブチルジルコネート、テトラ-sec-ブチルジルコネート、テトラ-tert-ブチルジルコネート、テトラ-n-ベンチルジルコネート、テトラ-tert-ベンチルジルコネート、テトラ-tert-ヘキシルジルコネート、テトラ-n-ヘプチルジルコネート、テトラ-n-オクチルジルコネート、テトラ-n-ステアリルジルコネート等があり、特にテトライソプロピルジルコネート、テトラ-n-プロピルジルコネート、テトライソブチルジルコネート、テトラ-n-ブチルジルコネート、テトラ-sec-ブチルジルコネート、テトラ-tert-ブチルジルコネート等を使用すると好適な結果を得る。また、mが1以上

のものについては、テトライソプロピルジルコネート、テトラ-n-プロピルジルコネート、テトラ-n-ブチルジルコネート、テトライソブチルジルコネート、テトラ-sec-ブチルジルコネート、テトラ-tert-ブチルジルコネートの2量体から11量体(一般式(97)におけるm=1~10)のものが好適な結果を与える。また、これらジルコネート類同志が会合した構成単位を含んでいてもよい。

而して、本発明における特に好ましいキレート化合物としては、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(n-プロピルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(イソプロピルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(n-ブチルアセトアセテート)アルミニウム、イソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(アセチルアセトナト)

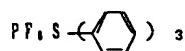
アルミニウム、トリス(プロピオニルアセトナト)アルミニウム、ジイソプロポキシプロピオニルアセトナタルミニウム、アセチルアセトナト・ビス(プロピオニルアセトナト)アルミニウム、モノエチルアセトアセテートビス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物：ジイソプロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタネート、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタネート、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタネート等のチタニウムキレート化合物：テトラキス(アセチルアセトナト)ジルコニウム、テトラキス(n-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトナト)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム等のジルコニウムキレート化合物を挙げることができる。

該アルミニウムキレート化合物、ジルコニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物は、いずれか1種を用いてもよいし、2種以上を適宜併用してもよい。架橋反応硬化剤の配合量は、前記重合体(A)の固形分100重量部に対して0.01~30重量部程度とするのが適当である。この範囲より少ないと架橋硬化性が低下する傾向にあり、又この範囲より多いと硬化物中に残存して耐水性を低下させる傾向にあるので好ましくない。好ましい配合量は0.1~10重量部で、より好ましい配合量は1~5重量部である。

(2) ルイス酸

金属ハロゲン化物又は金属にハロゲンと他の置換基を共有する化合物並びにこれらの化合物の錯塩を挙げることができる。具体的には、例えば、 AlCl_3 、 AlBr_3 、 AlF_3 、 AlEt_2Cl 、 AlEt_2Br 、 SnCl_4 、 TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiF_4 、 ZrCl_4 、 ZrBr_4 、 ZrF_4 、 SnCl_2 、 FeCl_3 、 SbCl_3 、 SbCl_5 、 PCl_3 、

PCl_3 、 $GaCl_3$ 、 GaF_3 、 TiF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 、 BF_3 、
 BF_3 : $(OC_2H_5)_2$ 、 BF_3 : $(OC_2H_5)_2$ 、
 BCl_3 : $(OC_2H_5)_2$ 、 BF_3 : $NH_2C_2H_4OH$ 、 BF_3 : $NHCH_2CH_2CH_2CH_2$ 、



(3) プロトン酸

該プロトン酸としては、具体的には、例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフロロトタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、P-トルエンスルホン酸等の有機プロトン酸類；リン酸、亜リン酸ナスフィン酸、ホスホン酸、硫酸、過塩素酸等の無機プロトン酸類を挙げることができる。

(4) 金属アルコキシド

該金属アルコキシドとしては、具体的には、前記アルミニウムアルコキシド、チタニウムアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド等のものが使用できる。

更に、上記以外にも鉄、カルシウム、バリウム

(2) カルボキシル基含有樹脂及びカルボキシル基含有化合物

(3) シラン基含有樹脂及びシラン基含有化合物

(4) エポキシ基含有樹脂及びエポキシ基含有化合物

(5) キレート化剤（貯藏安定性を向上させるため）

(6) 有機溶剤及び（又は）水

(7) 顔料

(8) 添加樹脂（例えばセルロースアセテートブチレート樹脂）

(9) ポリエポキシ化合物

上記顔料としては着色顔料、体质顔料及びメタリック顔料等が使用でき、着色顔料としては亜鉛、チタン白、カーボンブラック、クロムベーミリオン、ベンガラ、パーマネントレッド、ペリノンオレンジ、黄鉛、アンチモン黄、モノアゾ系、イソ

等の金属類にアルコキシ基、好ましくは C_{1-18} アルコキシ基が結合した化合物を挙げることができ。これらの化合物は会合していてもかまわない。

(5) 有機金属化合物

該化合物としては、具体的には、例えばトリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等を挙げることができる。

(6) Si-O-Al結合を有する化合物

該化合物としては、具体的には例えばケイ酸アルミニウムを挙げることができる。

これらの硬化触媒の配合量は、樹脂(I) 100重量部又は樹脂(II)と樹脂(III)との混合物100重量物（いずれも固形分）に対して、0.01~30重量部、好ましくは0.5~10重量部を配合する。

また、本発明のSi-塗料は、必要に応じて、下記のものを含有することができる。

(1) 水酸基含有樹脂及び水酸基含有化合物

インドリノン、スレン系、クロムグリーン、シアニングリーン、群青、シアニンブルー、キナクリドンレッド、亜鉛末、ジンククロメート等を、体质顔料としてはクレー、炭酸カルシウム、ホワイトカーボン、炭酸ベリウム等を、メタリック顔料としては、アルミニウム粉末、ブロンズ粉、ステンレススチール粉、ニッケル粉、酸化鉄被覆雲母、酸化チタン被覆雲母、酸化チタン雲母状酸化鉄、雲母状酸化鉄等をそれぞれ挙げることができる。このうち、着色顔料はSi-塗膜を着色するために用いられ、メタリック顔料は塗膜して光輝感のあるメタリック調塗膜に仕上げるのに使用される。

本発明において上記①~③に基づく具体的塗装工程(イ)~(二)について更に詳しく説明する。

(イ)：電着塗装-着色塗料の塗装

被層塗膜形成用カチオン電着塗料を硬化塗膜に基づいて35~100μの膜厚に電着塗装し、加熱硬化した後、該塗面に着色顔料を配合したSi

—塗料を塗装する。

着色顔料は前記に例示したものが好適であるがこれらのみに限定されず、その配合量は目的に応じて任意に選択でき、Si—塗料への配合（分散）方法もそれ自体公知の装置などを用いて行なえる。

電着塗膜面に塗装した着色顔料を配合したSi—塗料の塗膜は、室温～200℃に加熱することによって架橋硬化せしめることができ、その膜厚は硬化塗膜に基づいて10～100μが適している。

また、着色塗料の塗装にあたり、電着塗面を予め研磨材でサンディングしておくことが最終塗膜の仕上り性向上と着色塗膜との付着性を向上させるのに好ましい。

(ロ) 電着塗装—メタリック塗料の塗装

上記(イ)と同様にして被層塗膜形成用カチオニ電着塗料を塗装し、加熱硬化後、該塗面に、メタリック顔料を配合してなるSi—塗料を塗装す

る。

メタリック顔料としては、前記に例示したもの用いるのが好適であるが、これらのみに限定されない。その配合量は目的に応じて任意に選択できる。

電着塗膜面に塗装したメタリック顔料を配合したSi—塗料の塗膜は室温～200℃に加熱することによって架橋硬化せしめることができ、その膜厚は硬化塗膜に基づいて10～100μmが適している。

また、該メタリック塗料の塗装にあたり、電着塗面を予め研磨材でサンディングしておくことがメタリック塗料塗膜との付着性や最表層塗面の平滑性並びに鮮映性などを向上させるのに好ましい。

(ハ) 電着塗装—着色塗料の塗装—クリヤー塗料の塗装

電着塗装は前記(イ)と同様にして行なうことができる。

この工程において、着色塗料及びクリヤー塗料のうち少なくとも一方がSi—塗料であるか、両者がSi—塗料であることが好ましい。まず、電着塗膜面に塗装する着色塗料として、着色顔料を配合したSi—塗料を用いることが平滑性、鮮映性、耐薬品性、耐候性等を一層向上させるために有効であるが、それ以外の他の着色塗料を使用しても差し支えない。

他の着色塗料としては、水性着色塗料及び有機溶剤系着色塗料等を挙げることができる。

水性着色塗料は水を主たる溶剤もしくは分散媒とし、かつ着色顔料を含む塗料であって、例えば、以下に列挙するそれ自体既に公知の水性塗料が使用できる。

① 水溶性熱硬化性樹脂組成物又は水分散型熱硬化性樹脂組成物、着色顔料、水に可溶な有機溶剤及び脱イオン水を主成分とし、更に必要に応じて体质顔料、粘度調整剤、塗面調整剤等を配合して

成る塗料。水溶性又は水分散型熱硬化性樹脂組成物としては、例えばアルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、セルロース系樹脂等から選ばれた基体樹脂と水可溶性及び／又は水分散性にした架橋剤、例えば可溶性アミノ樹脂とからなるものが好適であり、これらの基体樹脂、架橋剤は、それ自体既に公知のものが使用できる（特開昭63-141676号公報参照）。

② 水又は水と親水性有機溶剤との混合物に結合剤樹脂を分散した水分散性樹脂展色剤と水或いは該水分散性樹脂展色剤と水又は水と親水性有機溶剤との混合物に結合剤樹脂を溶解せしめた水溶性樹脂展色剤との混合物からなる結合剤成分と着色顔料を主成分とする水希釈性ソリッドカラー塗料（特開昭62-193676号公報参照）。

③ 結合剤成分が水又は水と親水性有機溶剤との混合物に結合剤樹脂を分散した水分散性樹脂展色剤のみか、あるいは水又は水と親水性有機溶剤と

の混合物に結合剤樹脂を溶解せしめた水溶性樹脂
展色剤の混合物からなり、しかも該水分散性樹脂
展色剤は、ガラス転移温度 (T_g) が $0 \sim 100$
℃、好ましくは $15 \sim 80$ ℃の範囲にあり、しかも
数平均分子量が 5000 以上、好ましくは 10
000 以上であることが好ましい (特開昭 62-
244472 号公報参照)。

④ (A) 水分散性のフィルム形成性アクリル系
重合体、

(B) 水／メタノール混合溶剤 (重良比 35 /
65) での溶剤希釈率が 20 以下で重均分子
量が 800 ~ 4000 である疎水性メラミン樹脂
を水溶性樹脂の存在下で水分散した架橋剤、及び
(C) 着色顔料

を主成分とする水性着色塗料 (特開昭 63-19
3968 号公報参照)。

⑤ 水をその主たる溶媒又は分散媒とし、水溶性
又は水分散性熱硬化型アクリル硬化樹脂、着色顔

料を主成分とし、必要に応じて体质顔料、塗面調整剤、粘度調整剤等を配合してなるものである。水溶性アクリル樹脂としては、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸、そのヒドロキシアルキルエステル及びその他の α 、 β -モノエチレン性不飽和単量体から選ばれた 1 種又は 2 種以上の単量体を重合して得られる酸価約 20 ~ 100 及び水酸基価約 20 ~ 約 200 のアクリル樹脂を挙げ
ることができる。水分散性アクリル樹脂は、分散安定剤としてイオン性又は非イオン性或いはその双方の低分子又は高分子界面活性物質を用いるか、水溶性樹脂を用いるかして、上記した水溶性アクリル樹脂の原料である重合性不飽和単量体を水性媒体中で通常公知の方法でエマルジョン重合する
ことによって調製される公知のものである。

また、アクリル樹脂の架橋剤として使用される
水溶性アミノ樹脂としては、メラミン、ベンゾグ
アナミン及びトリアジン系化合物、尿素、ジシア

ンジアミド等のホルムアルデヒドとの縮合又は併
縮合によって得られるものであり、炭素数 1 ~ 8
のアルコール類の変性剤で変性したもの、カルボ
キシリ含有アミノ樹脂等も使用される (特開昭
61-141969 号公報参照)。

一方有機溶剤系着色塗料は、基体樹脂及び硬化
剤 (省略することもある) を有機溶剤に溶解もしくは
分散してなり、かつ着色顔料を含む塗料であ
って、水分散液型やハイソリッド型塗料も包含す
ることができる。基体樹脂とてはアクリル樹脂、
ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、アルキド樹脂、
ビニル樹脂等を、硬化剤としてはメラミン樹脂
(アルキルエーテル化物も含む)、ポリイソシア
ネート化合物 (ブロック化物も含む) 等が挙げら
れる。

上記着色塗料はスプレー、静電塗装、浸漬塗装
等それ自体既に公知の方法で塗装することができ、
その膜厚は硬化塗膜に基づいて $10 \sim 80 \mu$ の範

囲が適しており、室温 ~ 200 ℃の温度で硬化せ
しめられる。また、該着色塗膜はクリヤー塗装す
るにあたって硬化しておくか、又は未硬化 (vit)
のままあってもよい。

次に、クリヤー塗料の塗装工程の具体例として、
(i) 着色塗膜 (硬化又は未硬化) - クリヤー塗
料①の塗装 - 硬化、(ii) 着色塗膜 (硬化又は未
硬化) - クリヤー塗料②塗装 - 硬化又は未硬化 -
クリヤー塗料①の塗装 - 硬化等が挙げられる。

本発明におけるクリヤー塗装への Si - 塗料の
適用例を上記工程 (i)、(ii) に基づいて説明
すると、工程 (i) では、着色塗膜及びクリヤー
塗膜①のいずれかが Si - 塗料で形成されている
ことが必要であり、好ましくは両塗膜が Si - 塗
料で形成されていることである。また、工程 (ii)
では、少なくとも着色塗膜及びクリヤー塗膜①並
びに②のうちいずれかが Si - 塗料で形成されて
いることが必要であり、好ましくはクリヤー塗膜

①及び②が、更に好ましくは着色塗膜もすべてSi-塗料で形成されていることである。上記クリヤー塗膜①及び②の塗装膜厚は硬化塗膜に基づいて20~100μの範囲が適しており、硬化は室温~200℃で行なうことが好ましい。また、この工程において、Si-塗料以外のクリヤー塗膜としては着色塗料で例示したものから着色顔料を除いたものが用いられる。

(二) 電着塗装-メタリック塗料の塗装-クリヤー塗料の塗装

メタリック塗料としては前記(ハ)における着色塗料に含まれる着色顔料の一部もしくは全部をメタリック塗料に代替することによって得られ、それ以外は(ハ)と同様に塗装することができる。

以下に、本発明の実施例及び比較例について説明する。部及び%は原則として重量に基づく。

実施例

I 被層塗膜形成用カチオン電着塗料

成分①~⑥と一緒にし150℃で2時間反応させた後、成分⑦~⑨を配合し、80~90℃で3時間反応させ、固形分75%に樹脂溶液を得る。この樹脂の表面張力は53dyne/cmである。

(2) 非イオン系被膜形成性樹脂の製造

(B-1)

①ブチルセロソルブ	26部
②80%ポリエステルモノマー(ダ イセル社製「FM-3X」)	37.5"
③スチレン	40"
④ヒドロキシエチルメタクリレート	25"
⑤n-ブチルメタクリレート	5"
⑥AIBN(アゾビスイソブチロニ トリル)	4"
⑦ブチルセロソルブ	5"
⑧アゾビスジメチルバレオニトリル	0.5"
⑨セロソルブ	23"

成分①を130℃に加熱し、130℃で成分②

(1) エポキシ系カチオン電着性樹脂(A-1) の製造	
①ビスフェノール型エポキシ樹脂	930部
(チバガイギー社製「アラルダ イト#6071」)	
②ビスフェノール型エポキシ樹脂	380"
(チバガイギー社製「アラルダ イトGY2600」)	
③ポリカプロラクトンジオール	550"
(ダイセル社製「プラクセル# 205」)	
④ジメチルベンジルアミン酢酸塩	2.6"
⑤p-ノニルフェノール	79"
⑥モノエタノールアミンのメチル イソブチルケトンケチミン化物	71"
⑦ジエタノールアミン	105"
⑧ブチルセロソルブ	180"
⑨セロソルブ	525"

~⑥を5時間かけて滴下後、130℃で2時間維持し、130℃で2時間かけて成分⑦、⑧を滴下し、更に130℃で2時間維持し、次いで成分⑨を添加して冷却する。

かくして、固形分62%で数平均分子量約5000及び表面張力40dyne/cmの樹脂溶液を得る。

(B-2)

①ブチルセロソルブ	26部
②80%ポリエステルモノマー(ダ イセル社製「FM-3X」)	37.5"
③スチレン	25"
④ヒドロキシエチルメタクリレート	5"
⑤n-ブチルメタクリレート	4"
⑥AIBN(アゾビスイソブチロニ トリル)	5"
⑦ブチルセロソルブ	0.5"
⑧アゾビスジメチルバレオニトリル	23"

成分①を130℃に加熱し、130℃で成分②

～⑤を5時間かけて滴下した後、130℃で2時間維持し、130℃で2時間かけて成分⑥、⑦を滴下し、更に130℃で2時間維持し、次いで成分⑧を添加して冷却する。かくして、固形分6.2%で、数平均分子量約5000及び表面張力35dynes/cmの樹脂溶液を得る。

(B-3)

①ブチルセロソルブ	26部
②スチレン	30"
③メチルメタクリレート	30"
④n-ブチルメタクリレート	20"
⑤ヒドロキシエチルアクリレート	20"
⑥AIBN(アゾビスイソブチロニトリル)	4"
⑦ブチルセロソルブ	5"
⑧アゾビスジメチルバレノニトリル	0.5"
⑨セロソルブ	23"
成分①を130℃に加熱し、130℃で成分②	

④ポリプロピレングリコール4000	0.5"
⑤酢酸鉛	1.0"
⑥10%酢酸	9.3"
⑦脱イオン水	185.75"

成分①～④を均一に混合し、成分⑤～⑥を加えてさらに均一に混合し、次いで成分⑦を加えて均一に攪拌混合して、不揮発分3.2% (120℃～1Hr.) のエマルジョンを得る。

(ii) 顔料ペーストの製造：

60%第4級塩化エボキシ樹脂	5.73部
(分散媒)	
チタン白	14.5"
カーボン	0.54"
体质顔料(クレー)	7.0"
ケイ酸鉛	2.3"
ジブチルチノキサイド	2.0"
脱イオン水	27.49"
からなる不揮発分5.0% (120℃～1Hr.)	

～⑥を5時間かけて滴下した後、130℃で2時間維持し、130℃で2時間かけて成分⑦、⑧を滴下し、更に130℃で2時間維持し、次いで成分⑨を添加して冷却する。かくして、固形分6.2%で、数平均分子量約5000及び表面張力38dynes/cmの樹脂溶液を得る。

(3) 上記(1)及び(2)を用いることによるカチオン電着塗料の製造

(i) エマルジョンの製造：	
①樹脂溶液混合物(後記第1表に示す組成物)	82.6部(固形分)
②4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのエチレングリコールモノ2-エチルヘキシル	5.0部
エーテルジブロック	
③イソホロンジイソシアネートのメチルエチルケトンケトオキシムジブロック	12.4"

なる顔料ペーストを得る。

(iii) カチオン電着塗料の製造：

第2表に示す組成樹脂混合比に基づいて得られるエマルジョン317.2部、顔料ペースト59.56部及び脱イオン水279.64部を混合して、カチオン電着塗料組成物(固形分20%)を得る。

第 2 表

		CED-1	CED-2	CED-3	CED-4	CED-5
組成樹脂		A-1/B-1	A-1/B-1	A-1/B-2	A-1/B-3	A-1
混合比(樹脂A/樹脂B)		80/20	90/10	90/10	90/10	100
表面張力	樹脂A	53	53	53	53	53
	(dyne/cm) 樹脂B	40	40	35	38	-
表面張力差 (樹脂A-樹脂B) dyne/cm		13	13	18	15	-

II 上塗り着色塗料の製造

① TS-1 (着色塗料)

3,4-エポキシシクロヘキシ 20.0部
 ルメチルメタクリレート
 シロキサンマクロマー* 20.0部
 2-ヒドロキシエチルメタクリ
 レート 13.0部
 n-ブチルメタクリレート 47.0部
 よりなる分子量7000のアクリル樹脂の(トロ
 ール/酢酸イソブチル=1/1) 60%溶液10
 0部とテトラキス(エチルアセトアセテート)ジ
 ルコニウム0.2部、アセト酢酸エチル1部を混
 合した。

*メチルトリメトキシシラン/γ-メタクリロ
 キシプロピルトリメトキシシラン=20mol
 /1molを加水分解縮合した分子量7000
 のシロキサンマクロマー

上記樹脂の固形分20重量部に対し酸化チタン

JR-602(帝国化工(株)製)を60重量部
 配合し、溶剤と共にペイントシェーカーを用いて、
 1時間分散させて、ペーストを作成した。

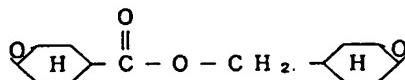
このペーストのツブはツブゲージで測定して1
 0μm以下であった。このペーストに上記樹脂を
 加えて、酸化チタン/樹脂固形分=60/100
 重量比になるよう調整して、上塗り塗料TS-1
 を製造した。この上塗り塗料はスワゾール100
 0(コスモ石油(株)/セロソルブアセテート=
 80/20重量比のシンナーで22秒/フォード
 カップNo.4に希釈して塗装に供した。

② TS-2 (着色塗料)

トリメチロールプロパン	40.95 部
アジピン酸	87.6 部
ネオベンチルグリコール	73.5 部
無水フタル酸	44.4 部
よりなる酸価2.2のポリエステルの75%キ ロール溶液1746部に無水コハク酸131部を	

反応させた高酸価ポリエステル313部に下記化合物を129部添加して酸価6まで付加反応させた。

化合物：



この末端にエポキシ基を有するポリエステル100部に末端メトキシ基のメチルフェニルシリコーン樹脂（分子量1000）5部、アセチルアセトン10部、水酸化アルミニウム微粒子20部を添加した。

上記樹脂を用いて、上塗り塗料TS-1の製造法に準じて、酸価チタン／樹脂固形分=60／100重量比の上塗り塗料TS-2を製造し、前記と同様に希釈した。

③ TS-3（着色塗料）

上記TS-1におけるアクリル樹脂とテトラキス（エチルアセテート）ジルコニウム及びアセト

よりなる分子量20000のアクリル樹脂のキシロール50%溶液100部と

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	23.6部
------------------------	-------

n-ブチルメタクリレート	46.4部
--------------	-------

スチレン	30.0部
------	-------

よりなる分子量20000のアクリル樹脂30.0のキシロール50%溶液100部とトリス（アセチルアセトナト）アルミニウム1部とを混合した。

上記樹脂の固形分95重量部とセロソルブアセテートブチレート樹脂固形分5重量部を混合した樹脂液にアルミ顔料（アルミペースト#55-519：東洋アルミニウム（株）製）をアルミニウム有効成分で13重量部配合し攪拌機で十分に混合してメタリック塗料を製造した。このメタリック塗料は、酢酸エチル／トルエン／スワゾール1500（コスモ石油）=40/40/20重量比

酢酸エチルからなる混合液100部あたり、更に前記SE-4で用いたオリゴマーを20部配合した。

上記樹脂を用いて、上塗り塗料TS-1の製造法に準じて、酸価チタン／樹脂固形分=60/100重量比の上塗り塗料TS-3を製造し、前記と同様に希釈した。

④ TS-4（着色塗料）

熱硬化性アクリル樹脂／アミノ樹脂系着色塗料（関西ペイント（株）製、商品名マジクロン#300ホワイト）。

III 上塗りメタリック塗料の製造

① TM-1（メタリック塗料）

グリシジルメタクリレート	14.2部
n-ブチルメタクリレート	44.2部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	11.6部
スチレン	30.0部

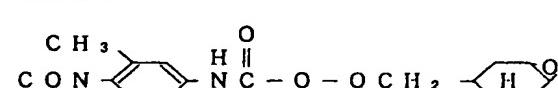
のシンナーでフォードカップNo.4で13秒になるように希釈して塗装に供した。

② TM-2（メタリック塗料）

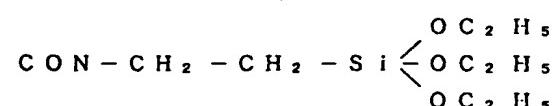
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	26.0部
アクリル酸	7.2部
メチルメタクリレート	66.8部

よりなるアクリル樹脂（分子量40000）に下記化合物Qを15部、下記化合物Rを10部付加反応させてからトロール50溶液とした。

化合物Q：



化合物R：



この溶液100部にトリス（アセチルアセトナ

ト) アルミニウムを1部添加した。

上記樹脂を用いて、メタリック塗料TM-1製造法に準じてメタリック塗料TM-2を製造し、希釈した。

③ TM-3 (メタリック塗料)

上記TS-1におけるアクリル樹脂とテトラキス(エチルアセテート)ジルコニウム及びアセト酢酸エチルからなる混合液100部あたり、更に前記SE-4で用いたオリゴマーを20部配合した。

上記樹脂を用いてメタリック塗料TM-1の製造法に準じてメタリック塗料TM-3を製造し、希釈した。

④ TM-4 (メタリック塗料)

熱硬化性アクリル樹脂とアミノ樹脂とセロソルブアセテートブチレート樹脂とを主成分とするメタリック塗料(関西ペイント(株)製。商品名マジクロンNa300シルバー)。

IV 上塗りクリヤー塗料の製造

5重量部配合してクリヤー塗料TC-1とした。この塗料をスワゾール#1000(コスモ石油(株)製)を用いフォードカップ#4で22秒に希釈した。

② TC-2 (クリヤー塗料)

上記TS-1におけるアクリル樹脂とテトラキス(エチルアセテート)ジルコニウム及びアセト酢酸エチルからなる混合液100部あたり、更に前記SE-4で用いたオリゴマーを20部配合した。

上記樹脂を用いてクリヤー塗料TC-1の製造法に準じてクリヤー塗料TC-2を製造し希釈した。

③ TM-3 (クリヤー塗料)

熱硬化性アクリル樹脂とアミノ樹脂とを主成分とするクリヤー塗料(関西ペイント(株)製、商品名マジクロンNa300クリヤー塗料)。

実施例1~10及び比較例1~3

① TC-1 (クリヤー塗料)

3,4-エボキシシクロヘキシル	20.0部
メチルメタクリレート	

シロキサンマクロマー*	20.0部
-------------	-------

2-ヒドロキシエチルメタクリレート	47.0部
-------------------	-------

n-ブチルメタクリレート	
--------------	--

よりなる分子量7000のアクリル樹脂-トロール／酢酸イソブチル(=1/1)60%溶液100部とテトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム0.2部、アセト酢酸エチル1部を混合した。

*メチルトリメトキシシラン/アーメタクリロキシプロビルトリメトキシシラン=20mol/1molを加水分解縮合した分子量7000のシロキサンマクロマー

上記樹脂の固形分100重量部に、紫外線吸収剤(チヌビン900:チバガイギー社製)を1.

リン酸亜鉛で表面処理した鋼板を複層塗膜形成用カチオン電着塗料浴(浴温28℃)に浸漬し、硬化塗膜に基づく膜厚が60~70μになるような条件で通電してから引き上げ、水洗後、170℃で30分加熱して硬化させた。ウキ等が発生する場合は80~100℃で10分以上予備加熱してもよい。この電着塗膜面を最終工程塗膜の仕上がり性と電着塗膜との付着性向上の為#800の研磨紙で該塗膜の膜厚がほとんど減少しない程度に研磨することがある。

次に、上塗り塗料の粘度に関し、着色塗料及びクリヤー塗料は20~24秒(フォードカップ#4/20℃)に、メタリック塗料は12~14秒(同上)に調整した。着色塗料については、塗装膜厚は硬化塗膜に基づいて30~40μmであり、該塗料単独(1コートシステム)又はその塗面に更にクリヤー塗料を塗装する(2コートシステム)。2コートシステムでは未硬化の着色塗面にクリ

ヤー塗料を塗装するウエットオンウエット方式による2コート1ペークシステムで行なった。クリヤー塗料は硬化塗膜に基づいて40~50μの厚さに塗装した。これらシステムにおける着色塗膜又は更にクリヤー塗膜は130℃で30分加熱して硬化した。また、メタリック塗料はいずれもクリヤー塗料を併用してなる2コート1ペーク方式であって、その塗装膜厚及び塗膜の硬化方式は着色塗料と同様に行なった。

これらの塗装工程及び得られた塗膜の性能などを第3表に示す。

第3表(続き)

		実施例			比較例		
		8	9	10	1	2	3
塗装工	カチオン電着塗装	CED-	3	4	4	1	5
程	研磨	無	無	無	無	無	無
着色塗装	TS-	-	4	-	4	-	-
メタリック塗装	TM-	3	-	4	-	4	4
クリヤー塗装	TC-	1	2	2	-	3	3
塗膜性	耐食性	○	○	○	○	○	○
性	耐候性	○	○	○	△	△	×
能	鮮映性	88	88	89	84	78	78
性	始端硬度	H	H	H	F	F	F
能	耐キシロール性	○	○	○	○	○	○
付能	耐膏	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
能	耐スリキズ性	○	○	○	△	△	△

第3表

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
塗装工	カチオン電着塗装	CED-	1	1	1	1	2
程	研磨	有	無	有	無	無	無
着色塗装	TS-	1	1	-	-	2	-
メタリック塗装	TM-	-	-	1	1	-	2
クリヤー塗装	TC-	-	-	1	1	-	2
塗膜性	耐食性	○	○	○	○	○	○
能	耐候性	○	○	○	○	○	○
性	鮮映性	91	88	92	87	91	84
能	鉛筆硬度	H	H	H	H	H	H
付能	耐キシロール性	○	○	○	○	○	○
能	耐スリキズ性	○	○	○	○	○	○

性能試験方法

(1) 耐食性

素地に達する様に塗膜にクロスカットを入れ、塩水(5%食塩水)を720時間噴霧した後のクロスカット部からのサビ幅を調べた。

(2) 耐候性

Qバネル社製促進耐候性試験機を用いたQUV促進暴露試験による。

試験条件：紫外線照射 16H / 60℃

水凝結 9H / 50℃

を1サイクルとして3000時間(125サイクル)試験した後の塗膜を40℃温水に20時間浸漬させ、素地に達するように、塗膜に切れ目を入れ、テープ剥離させる(剥離せず○、剥離した×)。

(3) 鮮映性

写像性測定器(Image Clarity Meter、スガ試験機株式会社製)で測定した。表中の数字はIC

M値で0～100%の範囲の値をとり、数値の大きい方が鮮映性(写像性)が良く、ICM値が80以上であれば鮮映性が極めて優れていることを示す。

(4) 鉛筆硬度

塗膜面を三菱ユニ鉛筆の芯で押すように引っ搔いて、塗面に傷がつかない最高の芯の硬度を記号で表示した。

(5) 耐キシロール性

キシロールを含ませたガーゼを指で押さえ、塗面を往復10回強く擦る。塗面の溶け具合、キズや膨潤の程度を良好(◎)から著しく劣る(×)の間で、◎、○、◎、△、×の5段階評価した。

(6) 付着性

素地に達するように塗面に縦横各1mm間隔に切り込みを入れ、100個の碁盤目を作った。この上にセロハン粘着テープを貼り付け、急激に剥がした後の状態を評価した(ハガレの無かった目

の数/100)。

(7) 耐スリ傷性

染色物摩耗堅牢度試験機(大栄化学精器製作所製)を用いる。磨き粉(ダルマクレンザー)を水で固練りして塗面に置き、その上を試験機端子で押させて、0・5kgの荷重をかけ25往復摩擦する。水洗後、スリ傷の程度を◎、○、◎、△、×の5段階評価した。

(以上)

代理人 弁理士 三枝英二 

第1頁の続き

②発明者 的場 隆夫 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

手続補正書(方式)

平成1年6月23日

特許庁長官 吉田文毅

通

1 事件の表示

平成1年特許願第50589号

2 発明の名称

塗膜形成方法



3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(140) 関西ペイント株式会社

4 代理人

大阪市中央区平野町2-1-2沢の鶴ビル

(6521) 弁理士 三枝英二



5 補正命令の日付

平成1年5月30日

6 補正の対象

明細書全文

7 補正の内容

明細書の净書(内容に変更なし)

別紙添付の通り 方式審査



THIS PAGE BLANK (USPTO)